

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Docteur de troisième Cycle
en physique supérieure

par

André LAUGIER

Ingénieur I.C.P.I.

Licencié ès Sciences

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE JONCTIONS ÉPITAXIALES AU GERMANIUM OBTENUES A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE

Soutenue le 8 juin 1964
devant la commission d'Examen

MM. G. MESNARD	Président
R. UZAN	} Examineurs
G. ASCH	
R. RICARD	Invité

EDITIONS DE L'A.G.E.L.
20, rue François-Garcin - LYON (3°)

1964

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Docteur de troisième Cycle
en physique supérieure

par

André LAUGIER

Ingénieur I.C.P.I.

Licencié ès Sciences

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE JONCTIONS ÉPITAXIALES AU GERMANIUM OBTENUES A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE

Soutenue le 8 juin 1964
devant la commission d'Examen

MM. G. MESNARD	Président
R. UZAN	} Examineurs
G. ASCH	
R. RICARD	Invité

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, rue François-Garçon - LYON (3°)

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0003

UNIVERSITE DE LYON
=====

FACULTE DES SCIENCES
=====

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

MM. GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie.

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maitres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.

Maitre de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MA MERE

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur le Professeur G. Mesnard, Directeur du laboratoire d'électronique et de physique du solide, qui m'a guidé et aidé tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Uzan et Monsieur le Professeur Asch d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Monsieur Ricard, Doyen de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon et Directeur de l'Institut de Chimie et de Physique Industrielles de cette faculté a accepté de faire partie du Jury. Je l'en remercie ici.

Qu'il me soit permis d'adresser également mes remerciements à tous mes anciens professeurs de l'I.C.P.I., à qui je dois ma formation d'Ingénieur.

Je remercie Monsieur Dolce, Chef de Travaux, pour ses nombreux conseils et des discussions et remarques intéressantes.

Je suis reconnaissant à tous mes camarades du laboratoire d'électronique et physique du solide qui, de près ou de loin, ont participé à ce travail ; en particulier à Madame Castet et à Monsieur Mayet qui ont effectué l'étude aux rayons X.

PREPARATION ET PROPRIETES DE JONCTIONS
EPITAXIALES AU GERMANIUM OBTENUES
A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE .

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	1
Chapitre I Relations Fondamentales de l'élasticité	4
1 Contraintes	5
2 Loi de Hooke	6
3 Equilibre élastique	7
Chapitre II Théorie élastique des dislocations	8
1 Définitions	9
2 Modèle de dislocations	9
3 Cas d'une dislocation vis	9
4 Calcul de l'énergie	11
Chapitre III Dislocation et épitaxie	13
1 Réseau de dislocations à l'interface	15
2 Calcul de l'énergie d'accolement	15
3 Epitaxie et recouvrement de liaisons	17
4 Règles générales	17
Chapitre IV Technique de croissance épitaxiale du germanium à partir d'une solution	19
1 Méthodes de préparation des dépôts épitaxiaux sur le Ge.	20
2 Croissance en solution	20
3 Mode opératoire	23
Chapitre V Etude des dépôts. Résultats cristallographiques	25
1 Préparation des germes. Appareillage	26
2 Epitaxie du germanium sur lui-même. Description	28
3 Résultats	31
4 Etude	
5 Autres épitaxies	35
Chapitre VI Résistivité des dépôts	36
1 Expression de la résistivité	37
2 Mesure de la résistivité par la méthode des 4 pointes	38
3 Résultats. Influence des impuretés du solvant	43

Chapitre VII	Durée de vie des porteurs dans les jonctions P-N	92
1	Généralités	50
2	Evaluation des durées de vie au microscope	51
3	Mesure de la durée de vie par évaluation du temps de recouvrement d'une diode.	52
Chapitre VIII	Jonction P-N épitaxiale	56
1	La jonction P-N	57
2	Le problème des contacts	63
3	Technologie des diodes épitaxiales	67
4	Dispositifs de mesures	70
Chapitre IX	Résultats	77
1	Capacité	78
2	Caractéristiques	81
3	Influence de la température	87
4	Conclusions	88
Chapitre X	Recombinaison et génération des porteurs dans les jonctions P-N	92
1	Statistique de la recombinaison	93
2	Modèle simplifié de jonction P-N	96
3	Cas général	98
4	Confirmation de la validité de ce modèle pour nos jonctions épitaxiales	99
Conclusion		103
Bibliographie		104
Annexes		105

INTRODUCTION

Le problème de l'épitaxie n'est pas récent. Dès 1911 G. FRIEDEL prévoyait par analogie avec les macles, que les accolements réguliers de cristaux devaient se produire lorsque les "mailles" planes de plans réticulaires denses de deux espèces cristallines avaient même forme et mêmes dimensions. Il fallut attendre 1928 pour que L. ROYER apporte une vérification complète de ces prévisions, donnant le nom d'épitaxie aux accolements réguliers déterminés par des coïncidences approchées de mailles planes dans le plan d'accolement. On a modifié aujourd'hui cette définition. Depuis 1950 en effet on a réalisé la croissance d'espèces cristallines sur support cristallin dont la maille dans le plan d'accolement ne coïncide en aucune façon avec celle du dépôt. Il y a cependant recouvrement des liaisons. Lorsque cette condition n'est pas remplie la croissance ne se produit pas en dehors des cas prévus par ROYER (1).

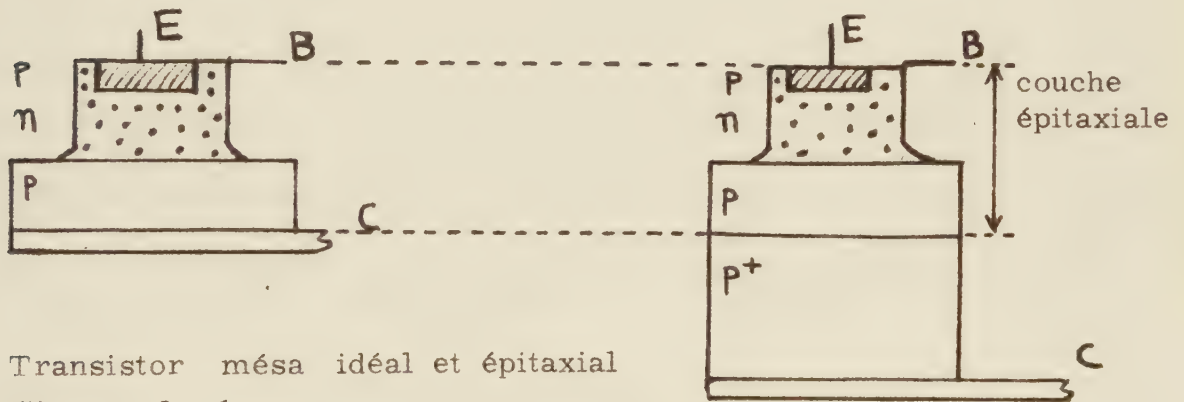
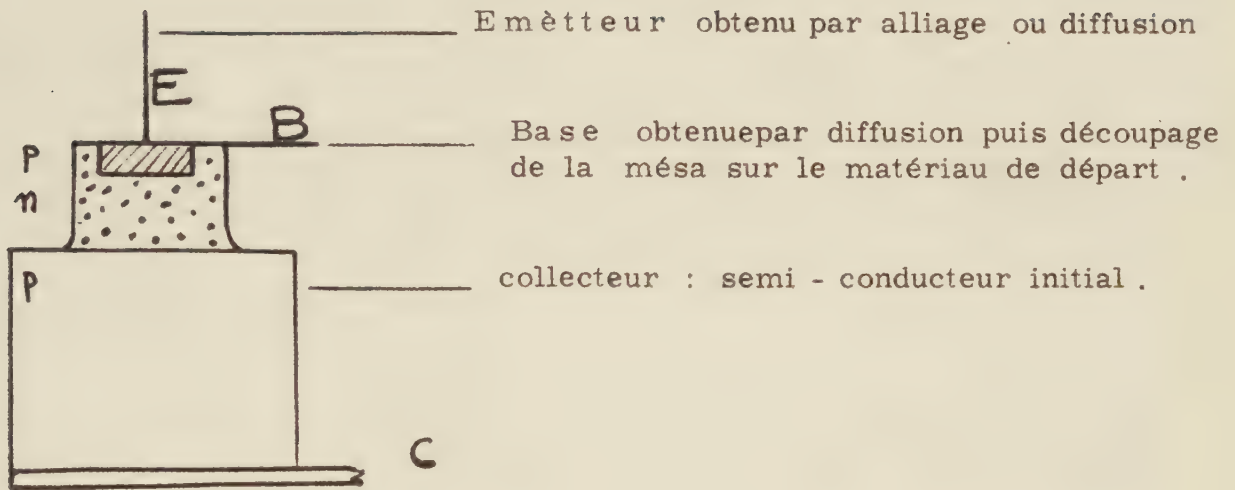
On a été amené à définir alors la croissance épitaxiale comme étant l'orientation du dépôt sur le support, déterminée par la structure de ce dernier. En particulier, la croissance d'un corps sur un cristal du même corps ne devient qu'un cas particulier, les mailles étant alors identiques. Ce cas particulier est en pratique très important. Il est à l'origine de l'amélioration spectaculaire actuelle des dispositifs à semi-conducteurs.

Considérons par exemple un transistor méso. On sait que cette technologie récente a reculé considérablement les limites d'utilisation des transistors tout en augmentant la fiabilité. En effet la figure 1 qui schématise un méso montre que seule une faible portion du matériau est active. La majeure partie du collecteur sert de support. C'est ce support qui affecte les caractéristiques de l'élément.

Utilisé en amplificateur un transistor doit avoir une haute résistivité dans la région du collecteur pour diminuer les capacités parasites et augmenter les tensions de claquage. Malheureusement on crée ainsi de grandes résistances ohmiques R_o et thermiques R_t en série, ce qui limite les performances en haute fréquence et en puissance.

FIG . 0 - 1 ET 1 - 1

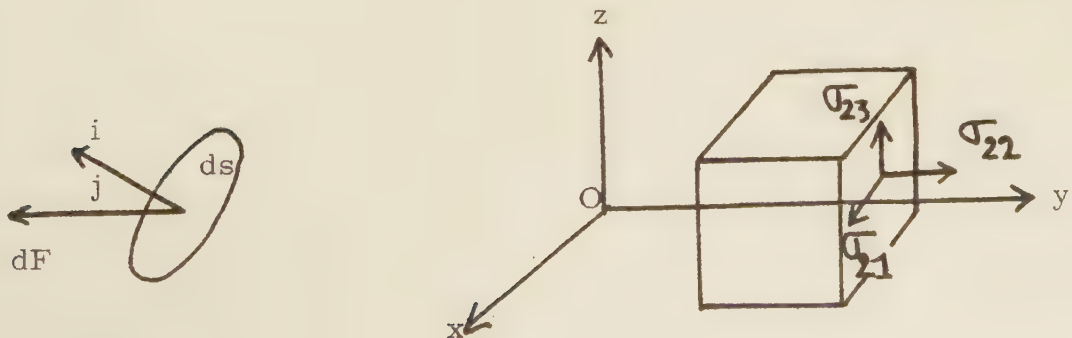
FIG . 0 - 1 Transistor mésa



Transistor mésa idéal et épitaxial

Figure 0 - 1

I - 1



Pour une utilisation en commutation, on prend alors un matériau de résistivité inférieure pour diminuer ces résistances. Mais un "switch" fonctionne avec des courants très supérieurs à ceux de l'amplification et une résistance série même faible limite rapidement les performances. Si l'on diminue trop la résistivité, l'accumulation des porteurs minoritaires dans le collecteur influence le temps de basculement.

Le transistor idéal est représenté fig. 0-1. Il aurait un collecteur de haute résistivité mais très mince (quelques microns) soudé directement sur l'embase métallique. Un tel dispositif est irréalisable, le semi-conducteur étant beaucoup trop fragile pour subir un tel usinage. On peut s'en approcher de façon satisfaisante cependant en remplaçant le métal par du semi-conducteur dégénéré, peu résistant ; le seul problème étant de réaliser une couche monocristalline de caractéristiques données sur une autre. C'est justement ce que l'on peut réaliser par épitaxie et c'est pourquoi ces techniques de croissances sont très étudiées en vue de leur application aux semi-conducteurs.

Les propriétés électriques de ces corps, d'autre part, sont très sensibles à des modifications même faibles de structure ou de composition. On peut donc espérer par des mesures électriques obtenir quelques renseignements sur les caractéristiques des dépôts épitaxiaux et de l'interface.

C'est ce double aspect de l'épitaxie appliquée aux semi-conducteurs qui a été l'idée directrice de ce travail. Nous avons choisi le Germanium en raison de son emploi courant. Après avoir exposé l'aspect théorique actuel de l'épitaxie, nous rappellerons les techniques de croissance utilisées habituellement puis nous exposerons les résultats de l'étude détaillée que nous avons faite du procédé peu étudié de croissance à partir d'une solution et des propriétés des jonctions P-N obtenues.

On trouvera en annexe un tableau des diverses constantes relatives au Germanium ainsi que les notations classiques que nous utilisons pour les semi-conducteurs.

CHAPITRE 1

RELATIONS FONDAMENTALES DE L'ELASTICITE

1. CONTRAINTES
2. LOI DE HOOKE
3. EQUILIBRE ELASTIQUE

Le succès d'une croissance de cristaux par épitaxie dépend évidemment de la nature et de la structure du substrat. D'autres paramètres dépendent de la technique utilisée. On peut citer, par exemple, la vitesse d'évaporation et la température du support pour l'évaporation sous vide, la nature du solvant dans le cas des précipitations. C'est naturellement à partir des structures cristallographiques que l'on explique le phénomène. Mettant en jeu des mailles de paramètres différents, la croissance épitaxiale provoque des dislocations à l'interface. W. C. BURGERS (2) en 1947, puis J. H. VAN DER WE (3) en 1950 ont jeté les bases de la théorie en considérant cet interface comme un système de dislocations. Les propriétés des dislocations se calculent à partir de la théorie élastique des solides. Nous en rappelons ici les relations fondamentales.

1. CONTRAINTES

Considérons un milieu élastique en équilibre. Chaque portion du milieu délimité par un élément de surface dS exerce sur la portion située de l'autre côté une certaine force :

$$dF = \sigma_{ij} dS$$

L'indice i indique la direction de la normale à dS , j la direction de la force. La force par unité de surface σ_{ij} s'appelle une contrainte. On voit facilement que les contraintes exercent sur un cube élémentaire d'arête a tel que celui de la fig. 1-1 une force et un couple. On décompose d'abord la force s' exerçant sur une face en trois forces dirigées suivant les axes de coordonnées

La force a pour composantes : $a^3 \sum \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i}$ ($i, j = 1, 2, 3$)

Le couple a pour composantes : $a^3 (\sigma_{ij} - \sigma_{ji})$

S'il n'y a pas de forces massiques l'équilibre du cube exige donc :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad \text{et} \quad \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (1-1)$$

Le déplacement de deux points voisins M et N a pour composantes :

$$U_i(N) - U_i(M) = \sum_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} dx_j = \sum_j (l_{ij} + e_{ij}) dx_j$$

ce qui définit les quantités l_{ij} et e_{ij} :

$$\begin{aligned} l_{ij} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = -l_{ji} \\ e_{ij} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = e_{ji} \end{aligned} \quad (1-2)$$

les déplacements relatifs $\sum_j l_{ij} dx_j$ conservent les distances et les angles (rotation). Le terme $\sum_j e_{ij} dx_j$ change en général la taille et la forme du volume et s'appelle une distorsion. Les composantes e_{ii} sont des allongements, les autres e_{ij} des cisaillements. Le changement de volume du cube unité ou dilatation est la somme des allongements :

$$\delta = \sum_j e_{ii} \quad (1-2)$$

2. LOI DE HOOKE

La loi de HOOKE établit une proportionnalité entre la déformation et la contrainte dans le cas des petites déformations. Les composantes de la contrainte sont alors des fonctions de la déformation. On établit ainsi un tableau à 36 composantes que l'on résume en écrivant :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

les constantes C étant les modules d'élasticité. Pour un corps isotrope on peut réduire les 36 coefficients à deux et écrire :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= 2\mu \epsilon_{ij} + \lambda \delta_{ij} \delta \\ \text{avec } \delta_{ij} &= 1 \quad i=j \\ \delta_{ij} &= 0 \quad i \neq j \end{aligned}$$

λ et μ sont les deux coefficients de LAME. Ils sont reliés au module d'YOUNG E , au coefficient de compressibilité χ et au coefficient de POISSON ν par les relations classiques.

$$E = \frac{\mu (3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad \chi = \frac{3}{3\lambda + 2\mu} \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

3. EQUILIBRE ELASTIQUE

Combinée avec la loi de HOOKE, la relation d'équilibre (1-1) donne :

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \sum_j \left(2\mu \frac{\partial e_{ij}}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial \delta_{ij} \delta}{\partial x_j} \right) = 0$$

relation qui devient, en fonction des déplacements (formule 1-2) :

$$\mu \sum_j \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j^2} + (\lambda + \mu) \sum_j \frac{\partial^2 U_j}{\partial x_i \partial x_j} = 0$$

En notation vectorielle on a :

$$\mu \Delta \vec{U} + (\lambda + \mu) \text{grad. div.} \vec{U} = 0 \quad (1-3)$$

Les déplacements introduits par une dislocation doivent en particulier satisfaire à cette condition.

CHAPITRE 2

THEORIE ELASTIQUE DES DISLOCATIONS

1. DEFINITION
2. MODELE DE DISLOCATION
3. CAS D'UNE DISLOCATION VIS
4. CALCUL DE L'ENERGIE

1. DEFINITION

On constate expérimentalement que la contrainte nécessaire pour déformer plastiquement un cristal donné est dix mille fois moins élevée que ne l'indique la théorie de la résistance des matériaux appliquée à un cristal dans lequel l'empilement des atomes serait parfaitement régulier (cristal parfait). C'est pour résoudre ce paradoxe que Taylor Orowan et Polanyi ont imaginé la théorie des dislocations. Dans cette théorie l'empilement des atomes n'est plus rigoureusement régulier mais peut présenter une disposition analogue à celle de la figure 2-1.

La rangée supérieure contient un atome de plus que la rangée inférieure. L'ensemble est constitué par trois régions : A et B d'énergie faible (configuration peu perturbée) et une région étroite C d'énergie élevée (désordre). La région C est une dislocation.

2. MODELES DE DISLOCATIONS

Nous avons raisonné sur des rangées d'atomes. Si nous transposons au cristal, une dislocation du type précédent sera représentée comme l'indique la fig. 2-2 dans laquelle on suppose que la dislocation est un défaut linéaire qui s'étend perpendiculairement au plan de la figure. On l'appelle dislocation coin et le vecteur de glissement b s'appelle vecteur de BURGERS. Il est perpendiculaire à la ligne de dislocation. (fig. 2-3a)

Il existe un autre modèle de dislocation, appelé dislocation VIS dans lequel le vecteur de BURGERS est parallèle à la ligne de dislocation. (fig. 2-3b) Les dislocations réelles sont en général composites.

3. CAS D'UNE DISLOCATION VIS

Nous allons raisonner sur le cas d'une dislocation vis. Considérons un tube de matière au repos, d'axe Oz, que nous coupons suivant un plan radial xOz. Nous le déformons élastiquement de façon à

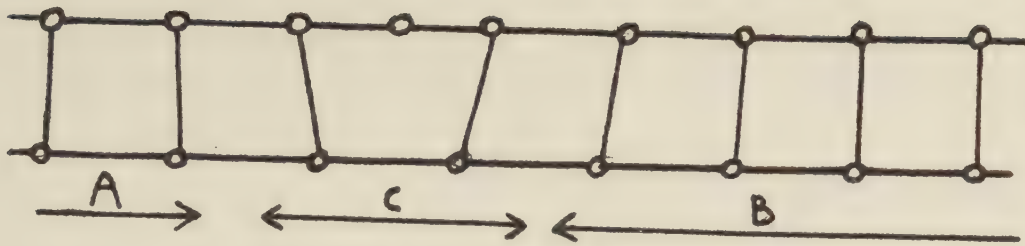


Fig. 2 - 1

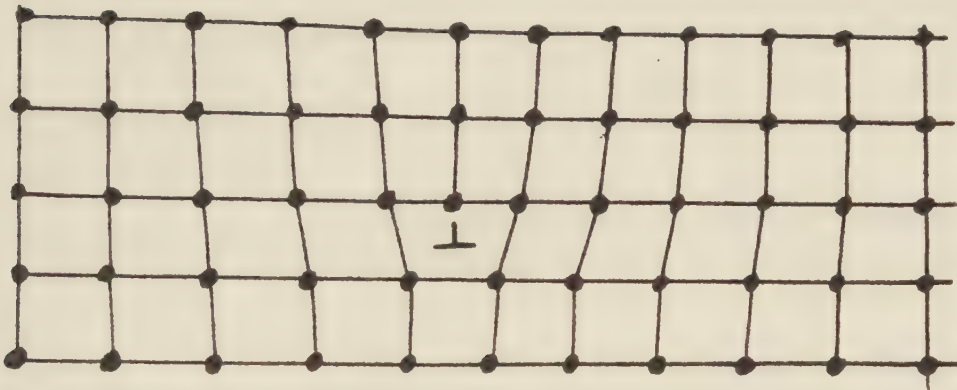
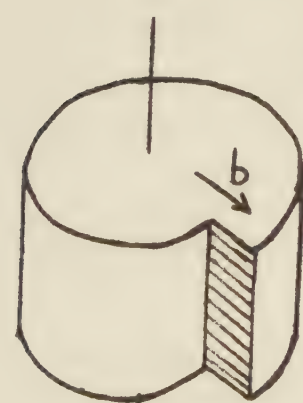
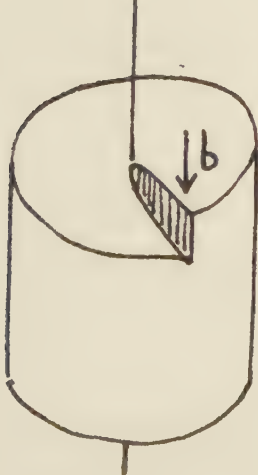
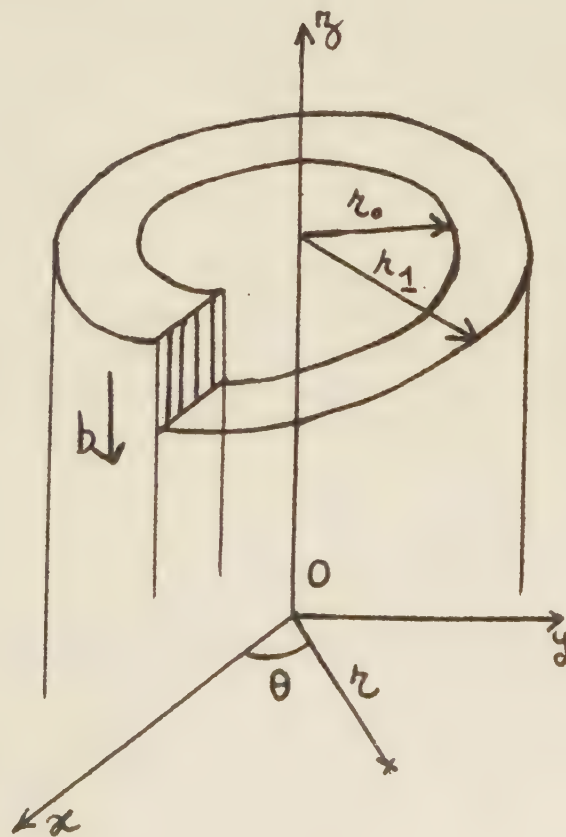


Fig. 2 - 2

Fig. 2 - 3

Fig. 2 - 4

a
Coinb
Vis

créer une dislocation vis parallèle à Oz (fig. 2-4). Les déplacements U ainsi introduits sont caractérisés par trois conditions :

1°. EQUILIBRE ELASTIQUE

on doit avoir d'après l'équation (1-3)

$$\Delta \vec{U} + \left(1 + \frac{\lambda}{\mu}\right) \text{Grad. div. } \vec{U} = 0$$

2°. VECTEUR DE BURGERS

Si M et M' étaient deux points confondus quand le corps était au repos on doit avoir :

$$\vec{U}(M) - \vec{U}(M') = \vec{b} = \int_C \frac{\partial \vec{U}}{\partial \delta} d\delta$$

C étant un contour dit circuit de Burgers entourant la dislocation.

3°. SURFACE

En l'absence de contraintes externes, les contraintes internes doivent avoir des composantes normales nulles sur la surface du tube.

En utilisant les coordonnées cylindriques r, θ, z , le déplacement parallèle à l'axe oz défini par : $U_x = U_y = 0$, $U_z = b\theta/2\pi$ satisfait aux deux premières conditions. Il n'y a pas changement de volume donc $\text{Div. } U = 0$, et l'on vérifie que :

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} = 0$$

L'équation (1-2) donne alors :

$$e_{z\theta} = e_{\theta z} = \frac{1}{2} \frac{\partial U_z}{r \partial \theta} = \frac{b}{4\pi r}$$

D'où l'on tire les contraintes :

$$\sigma_{z\theta} = \sigma_{\theta z} = 2\mu e_{\theta z} = \frac{\mu b}{2\pi r}$$

Les autres contraintes sont nulles. Les contraintes se réduisent donc à deux cisaillements : $\sigma_{\theta z}$ dans les plans radiaux, parallèle à Oz, $\sigma_{z\theta}$ dans les plans horizontaux, perpendiculaires aux rayons. Ces contraintes n'exercent pas d'efforts normaux aux parois latérales, ce qui vérifie la troisième condition.

4. CALCUL DE L'ENERGIE

Par définition l'énergie élastique emmagasinée est égale au travail de la contrainte :

$$W' = \iiint \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} d\delta = \iiint 2\mu e_{ij} d\delta$$

$$W' = 2\mu \iiint e_{\theta z} de_{\theta z} ds = \mu \iint e_{\theta z}^2 ds$$

$$W' = \mu \int_{r_0}^{r_1} e_{\theta z}^2 2\pi r dr = \frac{\mu b^2}{8\pi} \text{Log} \frac{r_1}{r_0}$$

Nous n'avons tenu compte que de la surface supérieure du cylindre. Pour l'ensemble de la dislocation l'énergie emmagasinée par unité de longueur est

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \text{Log} \frac{21}{20} \quad (2-1)$$

avec $K = 1$

On trouve la même expression avec $K = 1 - \nu$ pour une dislocation coin, de sorte que l'énergie dépend peu du type de dislocation. La formule précédente donnerait une énergie infinie pour $r_c = 0$. Mais on sait que les distorsions supérieures à 10 % sortent du domaine élastique et la formule (2-1) ne s'applique que pour des cisaillements :

$$e_{z\theta} = b/2\pi r$$

inférieurs à cette valeur, c'est-à-dire pour $r > r_c$ avec :

$$r_c = 5b/\pi \text{ peu différent de } 5b/3$$

A l'énergie du tube de rayon intérieur r_c , il faut alors ajouter une énergie de distorsion pour la zone axiale de mauvais cristal ($r < r_c$). Cette énergie est mal connue ; on admet généralement l'expression :

$$W' = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \text{Log} \alpha \quad 1 \leq \alpha \leq 3$$

L'énergie totale est donc :

$$\begin{aligned} w_t &= W + W' = \\ (2-2) \quad &= \frac{\mu b^2}{4\pi K} \text{Log} \frac{r_1}{b_0} \quad \frac{1}{2} b \leq b_0 \leq 2b \end{aligned}$$

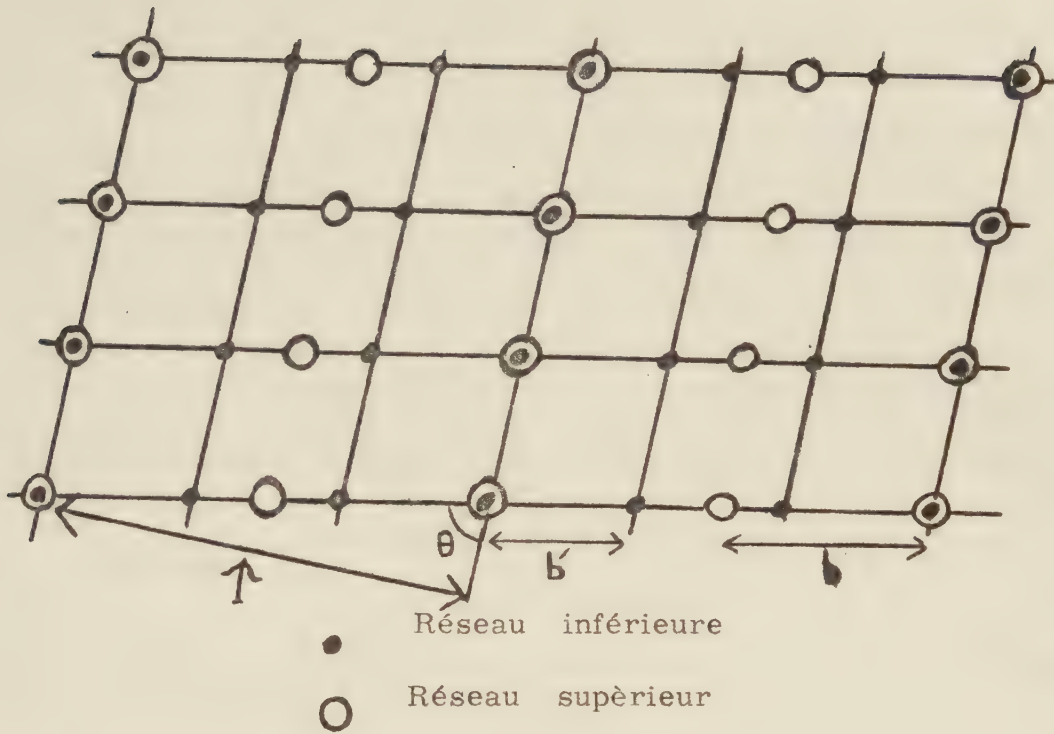
CHAPITRE 3

DISLOCATIONS ET EPITAXIE .

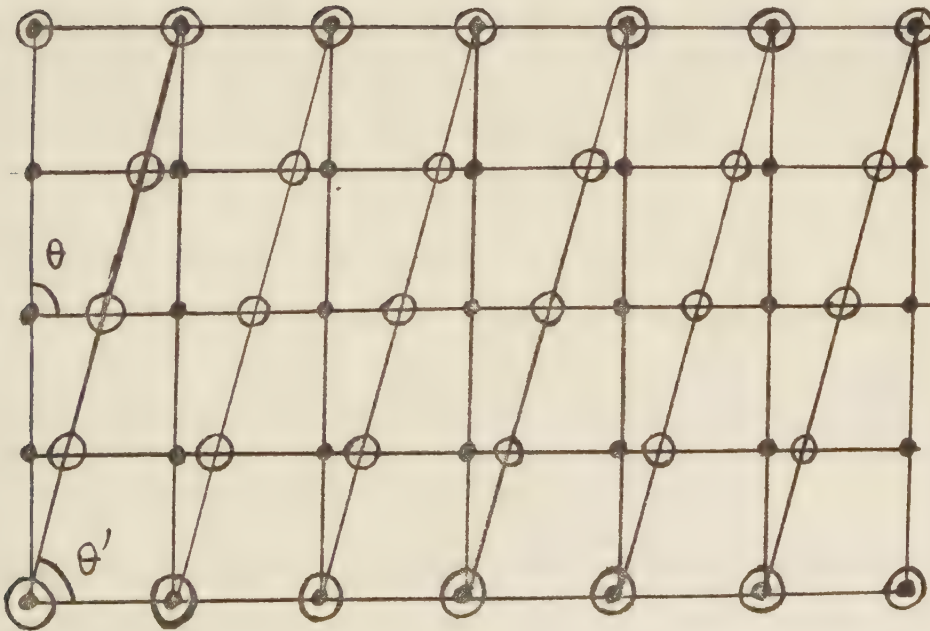
1. RESEAU DE DISLOCATIONS A L'INTERFACE
2. CALCUL DE L'ENERGIE D'ACCOLEMENT
3. EPITAXIE ET RECOUVREMENT DES LIAISONS
4. REGLES GENERALES

A

FIGURE 3 - 1



B



1. RESEAU DE DISLOCATIONS A L'INTERFACE

Jusqu'en 1950, la croissance orientée s'observait pour des mailles dont les arêtes b ou les angles θ pouvaient différer de 10 % au maximum. Dans ces cas un accolement parfait des deux structures créerait en général dans les cristaux des contraintes élastiques prohibitives. L'accolement n'est donc parfait que dans de petites régions séparées par des zones de mauvais accolement. La figure (3-1) montre que ces zones peuvent se décomposer en un réseau de dislocations coins lorsque les mailles diffèrent seulement par les paramètres b et b' ; on a un réseau de dislocations vis lorsque seuls les angles θ et θ' sont différents. En général il faut superposer trois réseaux de ces types (deux coins et un vis) pour accommoder les différences d'arêtes et d'angle.

Dans l'exemple précédent (fig. 3-1A), la distance entre dislocations est :

$$p = n \cdot b = (n + 1) b' = \frac{b \cdot b'}{b - b'}$$

Le rôle des dislocations ainsi créées est de compenser les contraintes à partir d'une distance au plan d'accolement qui est de l'ordre de p .

2. ENERGIE D'ACCOLEMENT

On peut alors calculer la partie élastique de l'énergie d'accolement en considérant schématiquement une famille de dislocations indépendantes avec le paramètre b comme vecteur de Burgers, situées dans les cylindres de rayons extérieurs P . D'après l'équation (2-2) l'énergie de chaque dislocation est, par unité de longueur :

$$W = \frac{\mu b^2}{4\pi K} \text{Log} \frac{P}{b_0}$$

L'énergie d'accolement par unité de surface est donc :

$$A = \frac{W}{P} = \frac{\mu b^2}{4\pi K P} \text{Log} \frac{P}{b_0}$$

Cette formule n'est valable que pour $P \geq b_0$; pour les valeurs inférieures les contraintes sortent du domaine élastique. La figure (3-2) donne $A = f(P)$ d'après la formule précédente (traits pointillés) et aussi les véritables résultats pour les faibles valeurs de P (traits pleins).

L'épitaxie n'est possible que si elle réduit nettement l'énergie d'accolement. On peut admettre qu'il faut ainsi $P > e \cdot b_0$. Il reste à déterminer b_0 . Van DER MERWE donne dans ce cas :

$$b_0 = \frac{2\pi}{1 - \nu} \frac{b}{e} \quad (e = \text{base des log. népériens})$$

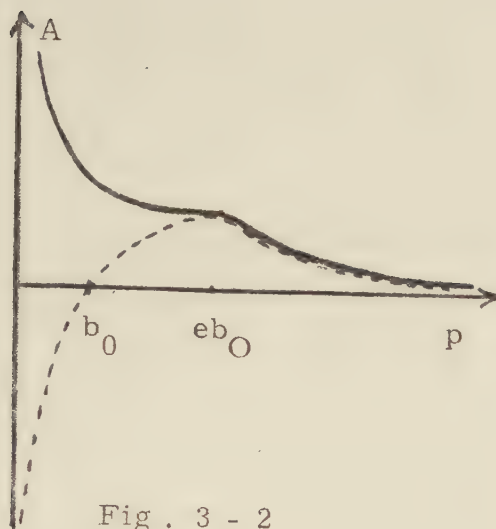
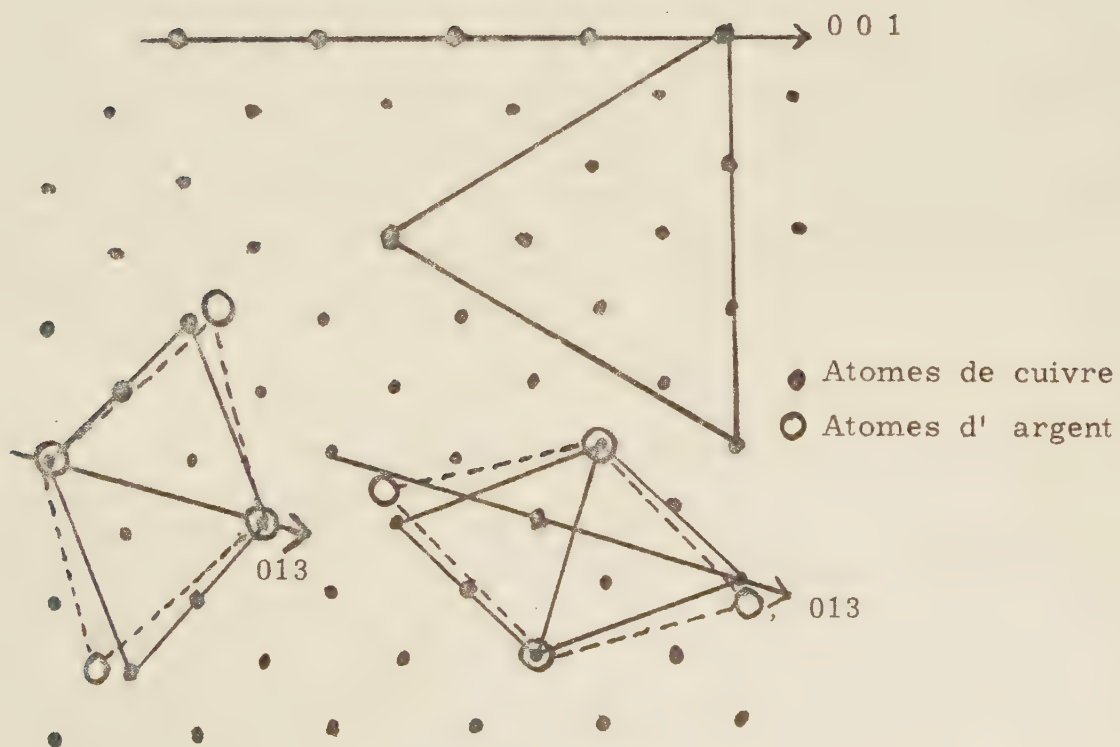


Fig. 3 - 2

longueur en Å	CUIVRE 2 0 0		Ag 1 1 1
	azimuth 001	azimuth 013	
coté	8,10	5,70	5,78
base	7,20	5,10	5,78

FIGURE 3 - 3



Il peut donc y avoir épitaxie si :

$$P > \frac{2\pi b}{1-\nu}$$

$$\frac{b}{p} < \frac{1-\nu}{2\pi} \neq \frac{1}{10}$$

car $1-\nu$ est voisin de 0,5 pour la majorité des corps. Comme $\frac{b}{p} = \frac{b-b'}{b'}$ la condition d'épitaxie s'écrit finalement :

$$\frac{b-b'}{b'} \leq 10 \%$$

3. EPITAXIE ET RECOUVREMENT DES LIAISONS

La théorie précédente a longtemps suffi à expliquer la quasi totalité des dépôts obtenus. Il semble aujourd'hui qu'elle soit incomplète. On a en effet réalisé, par évaporation sous vide surtout, des épitaxies théoriquement impossibles. Ainsi G. BLET (4) a récemment obtenu par cette méthode des épitaxies de cuivre sur mica ($b-b'/b' = 50 \%$) et de germanium sur argent ($b-b'/b' = 40 \%$). Mais dans tous ces cas les angles des liaisons sont les mêmes, (60° pour les exemples précédents). L'influence des paramètres est très faible ; toutefois, lorsque les angles diffèrent légèrement, leur influence se fait sentir.

Nous reprenons ici l'exemple donné par Blet car il est particulièrement démonstratif. Il s'agit du dépôt d'argent sur cuivre (200). Les triangles isocèles de la face 200 sur lesquels l'argent s'est orienté ont un angle à la base de 63° environ. On constate que la couche d'argent est formée de monocristaux de type 111 (angles de 60°) ayant les quatre orientations symétriques possibles par rapport à un azimuth 0 1 3 (figure 3-3). Les triangles d'argent auraient pu s'orienter avec pour axe 0 0 1 ; les écarts angulaires sont exactement les mêmes, mais les paramètres diffèrent plus, ainsi que l'indique le tableau de la figure (3-3). L'influence des paramètres semble donc manifeste en imposant l'orientation correspondant à l'axe de symétrie 0 1 3.

4. REGLES GENERALES

Des considérations exposées dans ce chapitre on peut tirer quelques règles générales :

- 1° Les angles du réseau atomique du support déterminent le plan réticulaire du dépôt dans le plan d'accrolement.
- 2° Ce plan réticulaire s'orientera de façon que les atômes du dépôt soient le plus près possible de ceux du support.

Tout ceci correspond à l'épitaxie idéale, c'est-à-dire dans laquelle les divers paramètres de croissance (température, vitesse,

pression, etc...) ont chacun la valeur convenable. Le plus souvent ce sont ces paramètres qui déterminent l'épitaxie. C'est ainsi que nous avons réalisé par le procédé de croissance en solution décrit plus loin des épitaxies avec du GERMANIUM sur faces 111. Il n'a pas été possible d'obtenir de dépôts convenables sur faces 100 et 110. Nous n'avons pas réussi non plus l'épitaxie de germanium sur silicium 111, cependant obtenue par d'autres procédés. L'action inhibitrice du solvant semble nette. Ce fait est à rapprocher des résultats de J.C. Monier et R. Weil (5) qui dès 1953 observaient par sublimation des épitaxies qui ne se produisent pas en solution (tétra-io-dure d'étain sur sylvine par exemple).

CHAPITRE 4

TECHNIQUE DE CROISSANCE EPITAXIALE DU GERMANIUM A PARTIR D'UNE SOLUTION

1. METHODES DE PREPARATION DES DEPOTS EPITAXIAUX
SUR LE GERMANIUM.
2. CROISSANCE EN SOLUTION.
3. MODE OPERATOIRE.

METHODE DE PREPARATION DES DEPOTS EPITAXIAUX SUR LE GERMANIUM.

La méthode industriellement utilisée est basée sur la réduction du trichlorogermane dans un four sous hydrogène au dessus de 700°C. On a la réaction :



On peut aussi partir du tetrachlorure de germanium :



On obtient ainsi des dépôts de résistivité moyenne (quelques ohms.Cm), de durée de vie élevée, de bonne qualité cristalline sur faces 111 ou 100. De bons résultats sont obtenus par la méthode du transfert thermique sous ultra vide ou sous gaz inerte. La réaction de Van Arkel (pyrolyse) est parfois utilisée :



X étant un hallogène.

L'évaporation sous ultra vide (10^{-8} Torrs) est très étudiée actuellement. Cette technique semble être très prometteuse par le degré de propreté atteint et la possibilité de réaliser des dispositifs complets sous vide.

Nous avons étudié le procédé mis au point par Marinace (6) utilisant la réaction réversible



se produisant de gauche à droite à faible température (400°) et de droite à gauche à haute température (550°). L'opération se passe en tube scellé dans un four à deux zones de température. Dans la zone chaude se trouve le germanium source et l'iode (quelques mg). On place le germe dans la zone froide. Nous avons obtenu, en accord avec Marinace, des vitesses de croissance de quelques microns par heure sur plans 111. La photographie 1 représente deux pyramides de croissance obtenues sur une surface 111 de germanium. Ce procédé, faisant appel à une réaction d'équilibre est lent, mais particulièrement adapté à l'étude des problèmes de nucléation.

CROISSANCE A PARTIR D'UNE SOLUTION.

Les monocristaux de semi-conducteurs et les couches monocristallines se font surtout par tirage ou par croissance épitaxiale en phase gazeuse ou sous vide. La croissance à partir d'une solution a été peu étudiée. C'est une telle méthode qu'après Lederer (7) nous avons étudiée

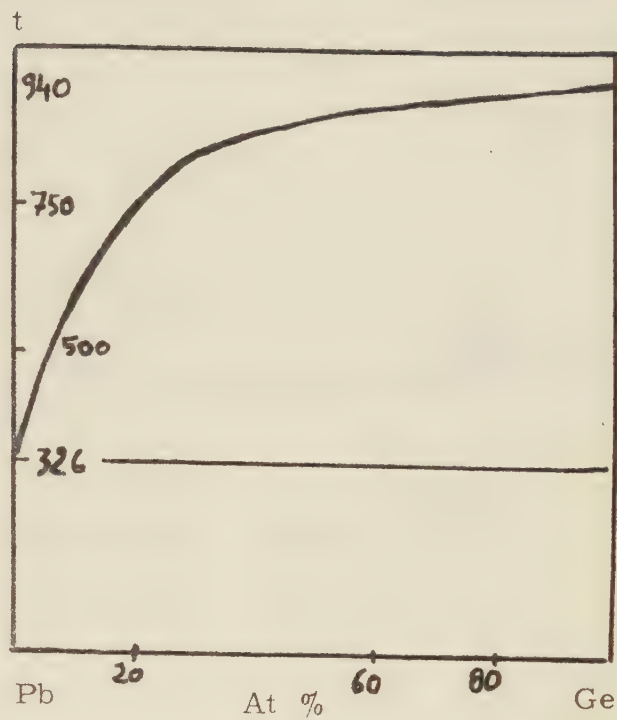
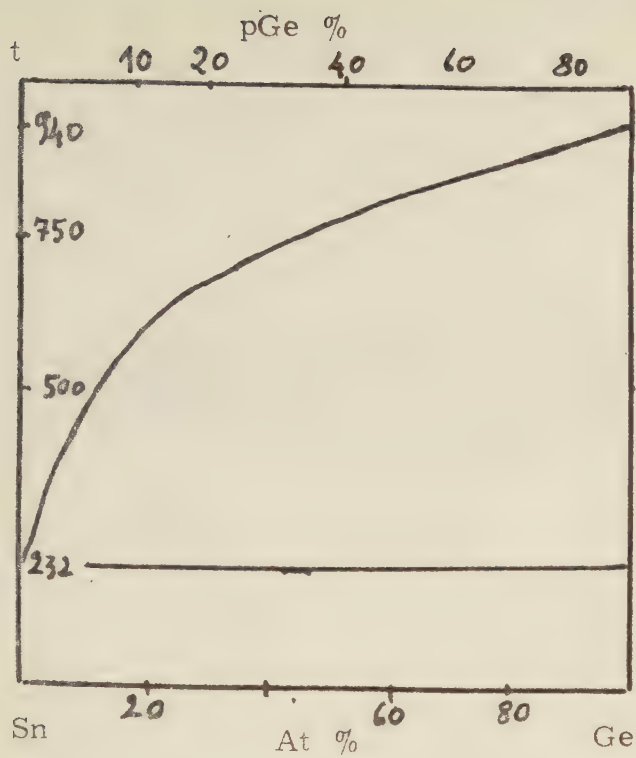


FIGURE 4 -1

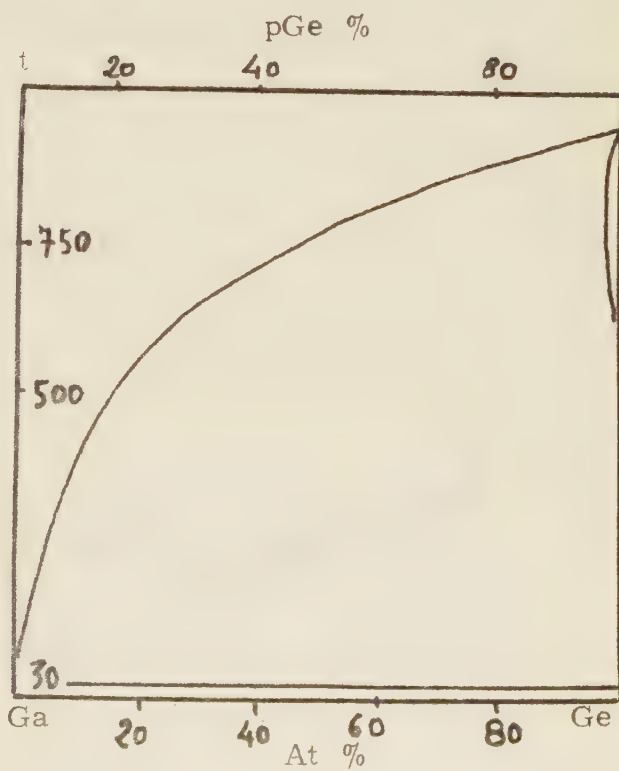
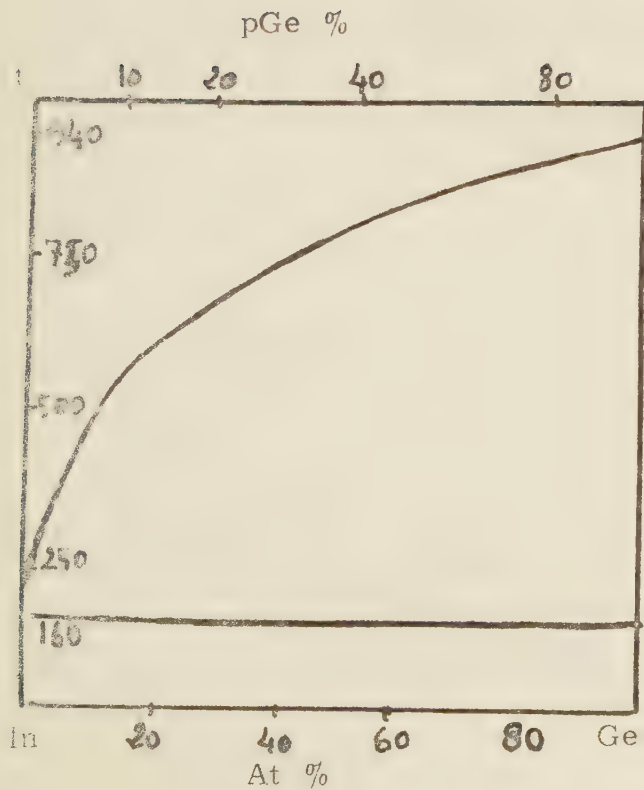
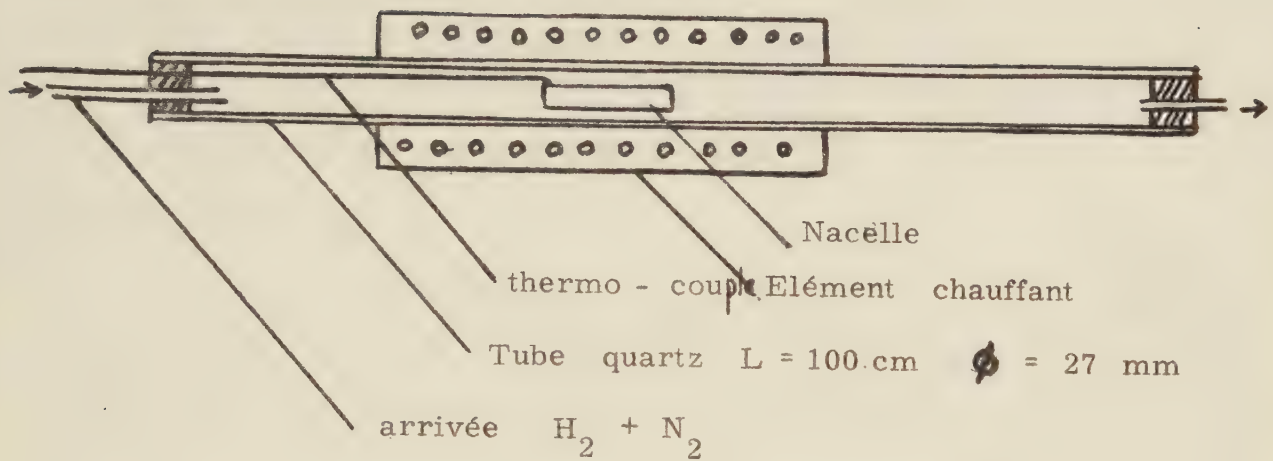


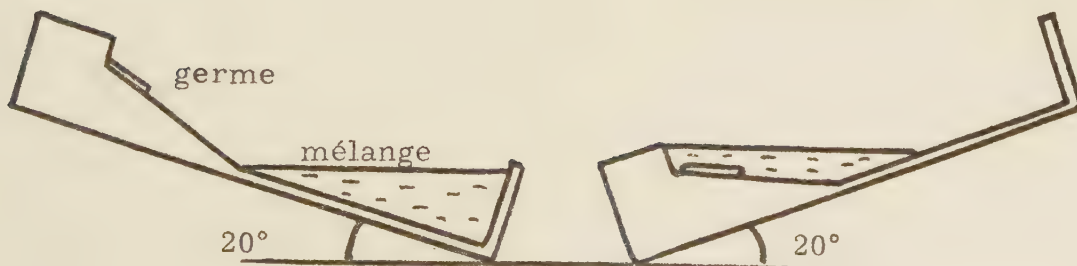
FIGURE 4 - 2



Nacelle graphite pureté 3 qualité 120
(Carbone Lorraine)

POSITION 1

POSITION 2

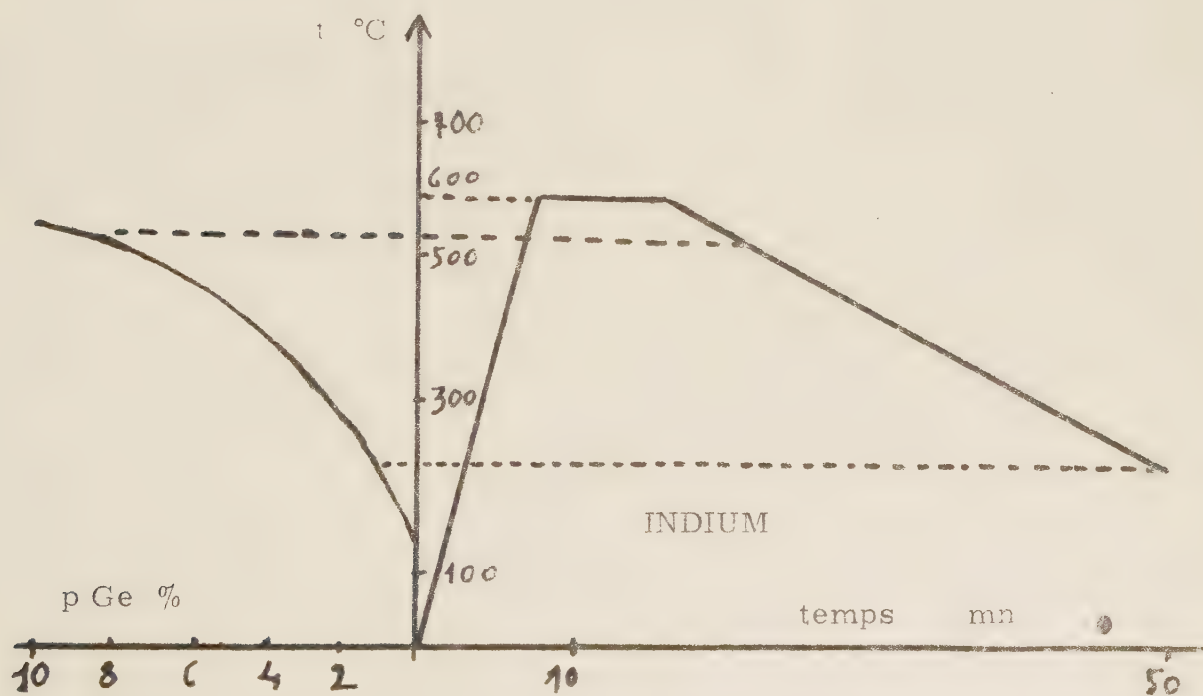
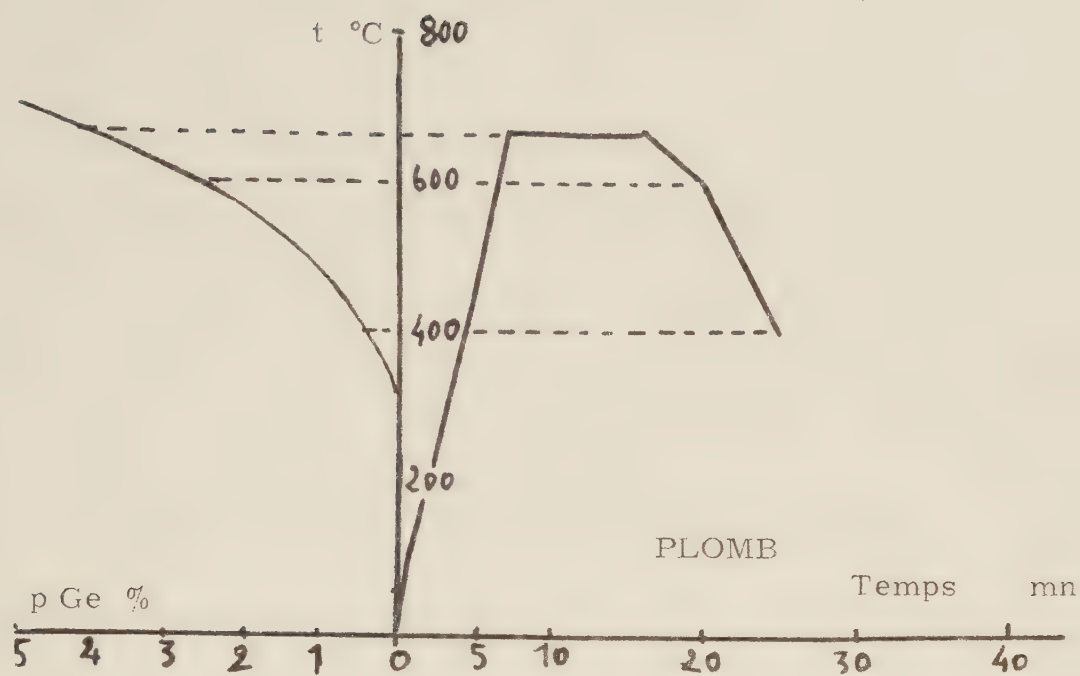


et mise au point pour le germanium. On peut utiliser comme solvant les corps dont l'insolubilité dans le germanium à l'état solide est complète et dont la solubilité à l'état liquide est partielle. C'est le cas de la plupart des métaux lourds facilement fusibles : plomb, étain, gallium, indium (ces deux derniers conviennent aussi pour le silicium). Le liquidus part du point de fusion de ces derniers pour atteindre directement celui du germanium, aucune eutectique n'étant discernable (fig. 4-1). En chauffant le mélange au dessous du point de fusion du semi-conducteur le liquide se sature. En le refroidissant, une certaine proportion d'atômes précipite. La cristallisation s'effectue sur un monocristal germe et le dépôt s'oriente.

MODE OPERATOIRE.

L'opération se passe dans un four basculant (fig. 4-2) sous atmosphère d'argon ou d'azote avec 20 % d'hydrogène pour réduire la couche d'oxyde qui se forme toujours à la surface du cristal et risque de gêner la croissance. Le mélange est placé dans un creuset de graphite de pureté nucléaire et de profil convenable. Le germe est fixé par un petit bloc de graphite coincé dans le creuset. Lorsque la saturation est atteinte (position 1) on bascule le mélange sur le germe (position 2) après avoir amorcé la sur-saturation par un léger refroidissement. Avant que le liquide ne devienne trop visqueux, on bascule à nouveau (position 1) pour dégager le germe et son dépôt. L'ensemble de l'opération peut être décrit par un diagramme temps température. Pour l'indium et le plomb les meilleurs résultats ont été obtenus avec les diagrammes indiqués figure (4-3).

FIGURE 4 - 3



CHAPITRE 5

ETUDE DES DEPOTS . RESULTATS CRISTALLOGRAPHIQUES.

1. PREPARATION DES GERMES. APPAREILLAGE.
2. EPITAXIE DU GERMANIUM SUR LUI-MEME : DESCRIPTION.
3. RESULTATS.
4. ETUDE STRUCTURALE.
5. AUTRES EPITAXIES.

1. PREPARATION DES GERMES.

D'une façon générale on ne peut réaliser de bons dépôts que si le germe présente une surface qui est effectivement la surface du cristal et non une couche oxydée ou perturbée. Il faut donc travailler sur un cristal fraîchement clivé ou décapé. Il n'est pas question de cliver le germanium, aussi faut-il le décaper, après les opérations habituelles de polissage.

La plupart des décapants chimiques utilisés pour le germanium ont des composants communs. L'un agit comme oxydant de surface et l'autre, habituellement l'acide fluorhydrique, dissout l'oxyde à mesure qu'il se forme. On ajoute divers produits pour contrôler et régulariser la vitesse de dissolution. Pour le germanium les deux décapants ordinaires sont :

1° Superoxol :

1 part d'eau oxygénée à 30 Volumes
1 part d'acide fluorhydrique (48 %)
4 parts d'eau distillée

On obtient en deux ou deux minutes et demi une surface mate.

2° CP4 :

5 parts de NO_3H
3 parts de HF
3 parts d'acide acétique cristallisable
brome liquide (10 gouttes pour 50 cc)

Dans cette formule l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique agissent comme oxydants et solvants d'oxyde. Le brome sert d'accélérateur en faisant disparaître les couches susceptibles d'arrêter le décapage. Il participe sans doute à l'oxydation. Sans l'acide acétique la réaction est violente et difficile à contrôler. Il sert de modérateur. La présence des ions acétates tamponne la solution rendant l'action des autres acides contrôlable. La quantité de brome indiquée est supérieure à la limite de solubilité. Après le mélange des constituants il faut attendre deux ou trois minutes pour que la saturation en brome soit atteinte. Un décapage de deux à trois minutes suffit. La surface produite par le CP4 est brillante et lisse. Elle présente au point de vue électrique (faible recombinaison, résistivité...) de meilleures qualités que la surface produite par les autres traitements. C'est donc le décapant que nous utilisons chaque fois qu'il est nécessaire de rétablir un bon état de surface. Il faut utiliser des récipients et ustensiles en teflon ou en chlorure de vnyle à cause de l'acide fluorhydrique. Le brome finissant par s'éventer, la solution ne se conserve pas plus de quelques heures. Un polissage préalable de la plaquette germe est indispensable pour faire disparaître les stries et rayures provenant du découpage. Il n'est pas nécessaire d'effectuer un polissage poussé (inférieur au micron), car le CP4 produit un polissage chimique (C P pour chemical polish).



①



②

③



④



APPAREILLAGE.

L'observation a été faite au microscope universel BBT Krauss muni de l'objectif de 19 en lumière parallèle réfléchie. Les photographies ont été réalisées sur cet appareil en y adaptant un FOCA universel. Avec l'éclairage normal d'observation, le temps de pose moyen est de 1/10 de seconde pour le film Kodak plus X développé normalement.

Les mesures d'épaisseur peuvent se faire directement au microscope, en remplaçant l'objectif de 19 par celui de 70 pour diminuer la profondeur du champ. La vis micrométrique correspond à 2,17 microns par division ; avec l'objectif utilisé c'est à peu près la latitude de mise au point dont on dispose. Comme les dépôts ont une épaisseur supérieure à 20 microns, l'erreur sur la détermination de l'épaisseur est inférieure à 10 %. Un appareillage plus précis est inutile car le dépôt n'est pas rigoureusement plat et possède des irrégularités. Par exemple les strates de croissance donnent une variation de 2 microns environ.

2. EPITAXIE DU GERMANIUM SUR LUI-MEME. DESCRIPTION.

Il n'a pas été possible d'obtenir de bons dépôts sur les faces 100 et 110. La photo 2 montre le résultat obtenu : l'orientation est très nette, mais la continuité et l'adhérence sont médiocres. Seuls les plans 111 donnent de bons résultats. Parmi les quatre solvants possibles : plomb, étain, indium, gallium, nous avons trouvé expérimentalement que seuls le plomb et l'indium sont utilisables.

PLOMB :

Ce solvant coule facilement au dessus de 380°C même avec une forte proportion de germanium dissout ou en sursaturation. Il s'élimine donc facilement lors du basculement destiné à récupérer le germe et son dépôt. La surface obtenue est lisse et aussi brillante que celle qui est naturellement donnée par le C34. L'étude au microscope métallographique a permis de mettre en évidence la bonne continuité du dépôt. La photo 3 la fait apparaître. On peut distinguer quelques strates de croissance, les tâches sombres étant des traces de plomb.

INDIUM :

Il est moins facile d'obtenir de bons dépôts avec l'indium, la croissance est plus irrégulière. Une partie du solvant reste fixée sur le germe après basculement quel qu'en soit l'angle, jusqu'à solidification. Ceci peut s'expliquer par la tension superficielle de l'indium plus élevée que celle du plomb (630 dynes/cm contre 440) et une densité plus faible que celle du plomb (7,4 contre 11,3). En utilisant un creuset nettement plus large que le nôtre, il doit être possible d'éliminer cet inconvénient, mais ceci nécessite un four spécial. Nous avons tourné la difficulté de la façon suivante : Bénéficiant de la grande inertie thermique du creuset, on peut le sortir du four après le dernier basculement. Le solvant est encore liquide et le reste pen-

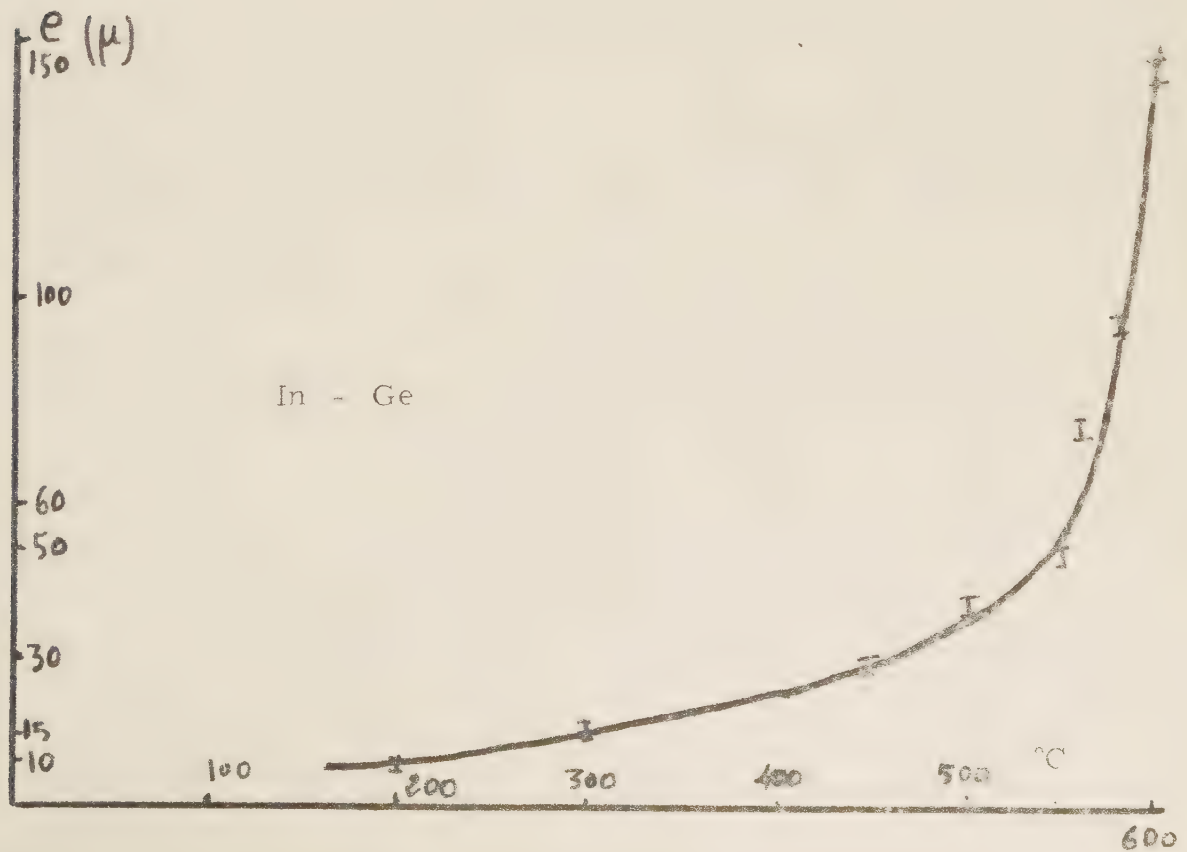
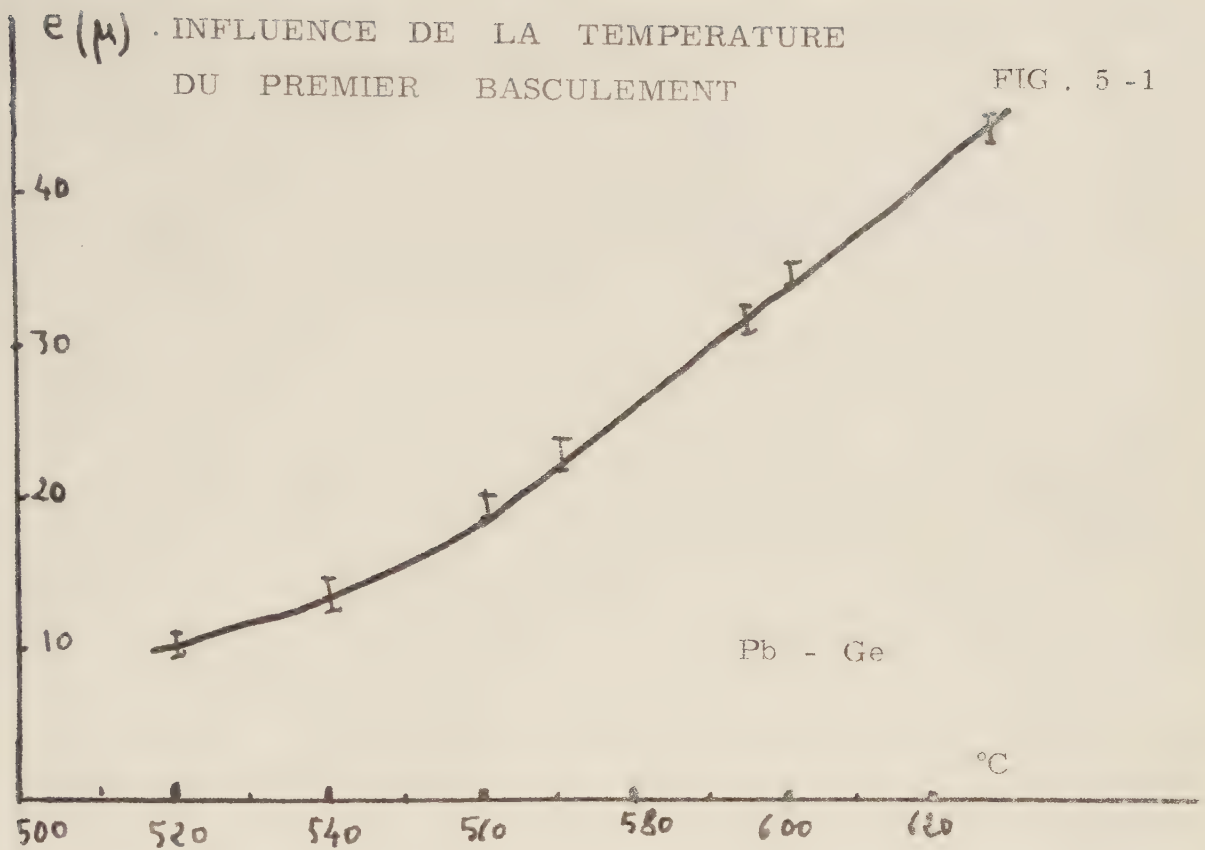
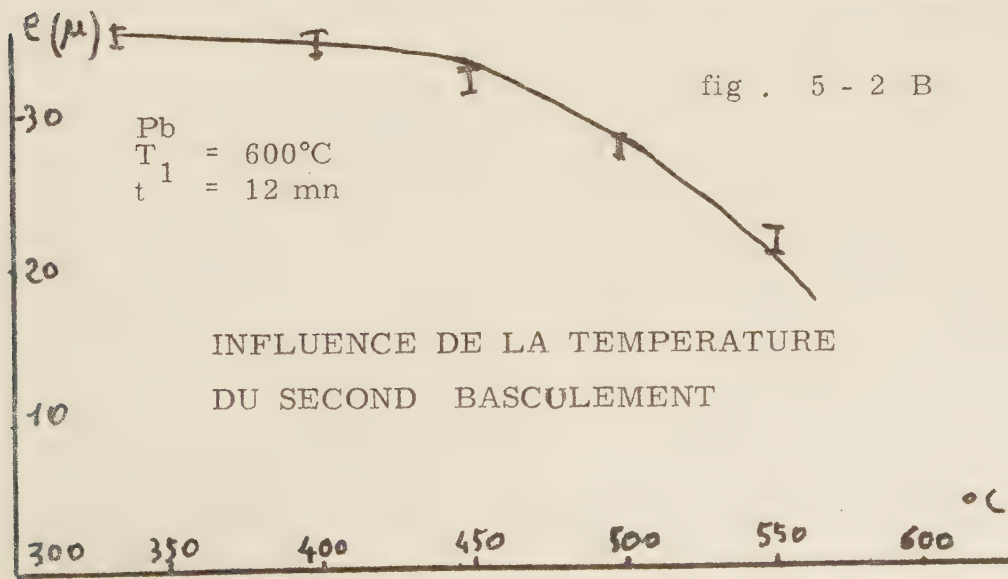
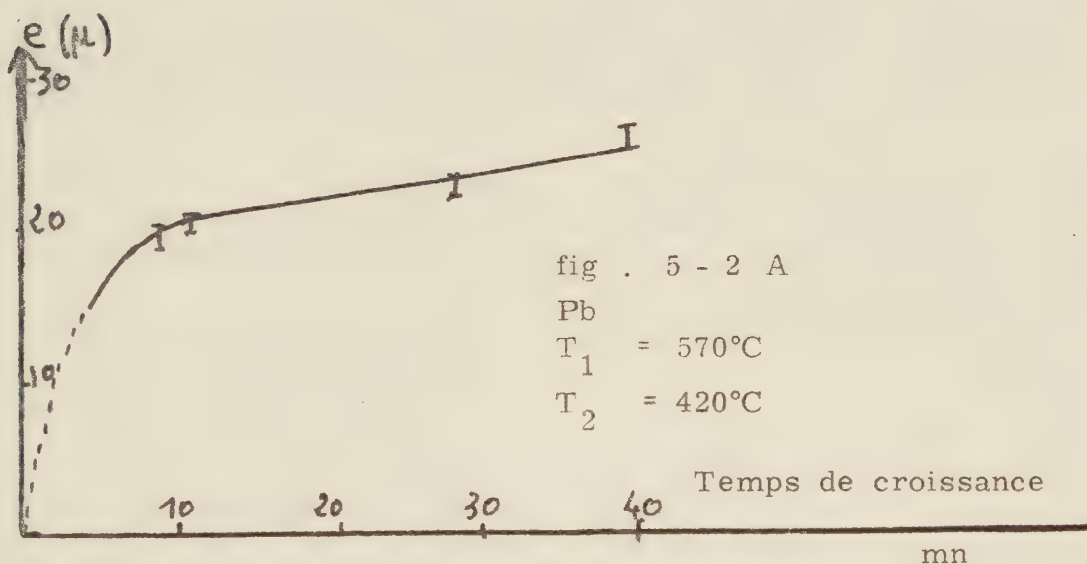
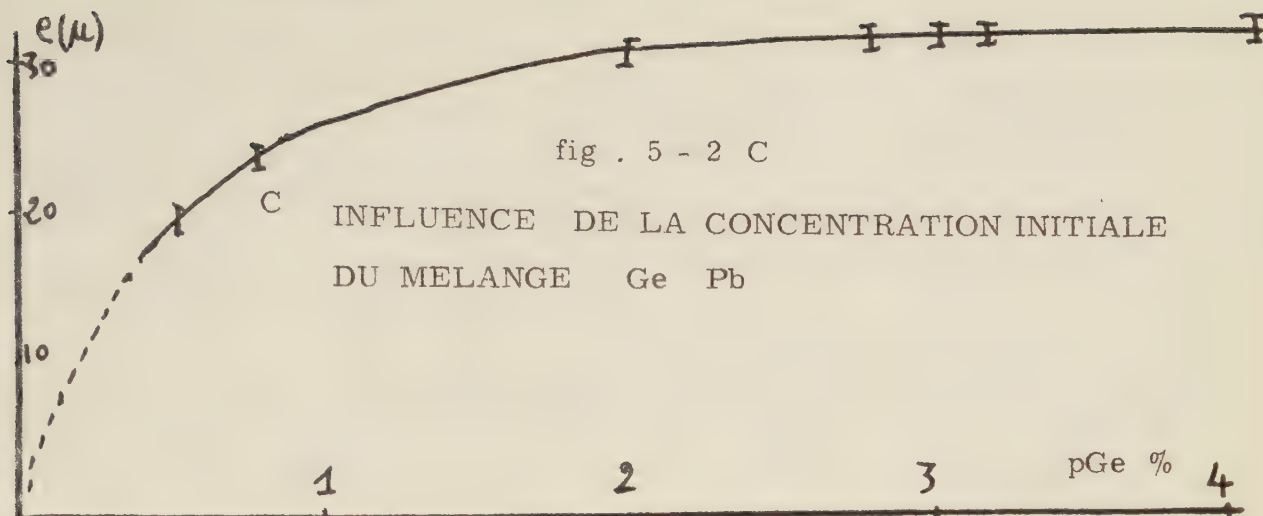


FIGURE 5 - 2



dant plusieurs minutes. On a le temps avec un outil de graphite de faire couler la goutte de solvant fixée sur le germe. Il ne reste plus, une fois le germe récupéré, qu'à éliminer les traces de solvant solidifiées sur le germanium. Nous effectuons cette opération en chauffant pendant quelques secondes le germe dans du mercure vers 150°C . L'indium (ou l'étain selon le cas) est remplacé par le mercure, qu'il est facile d'éliminer mécaniquement ou chimiquement. Nous avons vérifié que dans ces conditions le mercure n'attaque pas le germanium.

Les dépôts obtenus sont aussi bons que ceux que l'on a avec le plomb, bien que plus irréguliers. La photo 4 montre des strates de croissance plus nombreuses que dans le cas du plomb. Ces irrégularités sont inférieures au dixième de micron.

GALLIUM :

Le Gallium est difficilement utilisable à cause de son bas point de fusion. Il dissout des quantités importantes de germanium, qui transforment le liquide en une sorte de pâte qui coule mal. Si on augmente la température pour augmenter la fluidité on risque de dissoudre le germe.

ETAIN :

Nous n'avons pas réussi à obtenir de bons dépôts avec l'étain. Un eutectique dégénéré se produit formé de cristaux purs d'étain qui précipitent en même temps que le germanium. Le dépôt n'est pas uniforme.

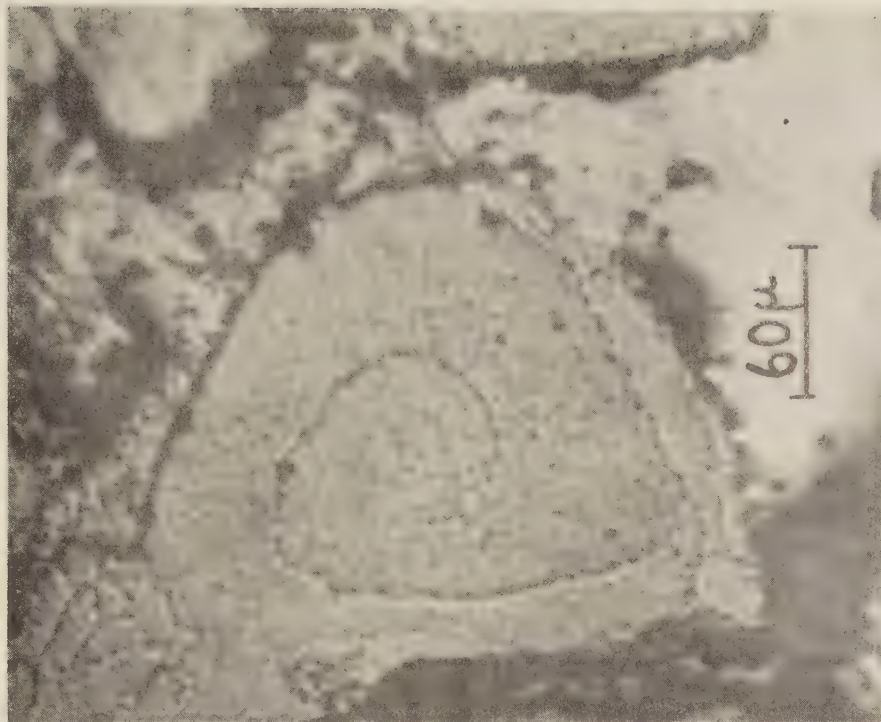
Nous avons utilisé aussi divers mélanges de ces solvants comme on le verra plus loin, Pb - In et Pb - Ga surtout.

3. RESULTATS.

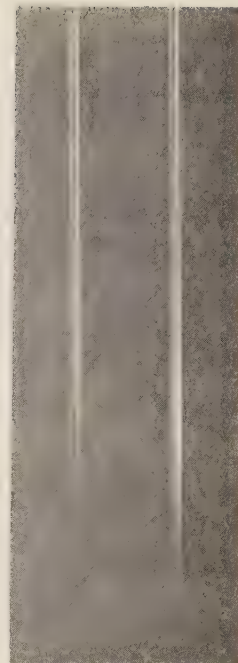
L'épaisseur du dépôt semble être surtout influencée par la température du premier basculement. La figure 5-1 montre cette influence pour le plomb et l'indium. Compte tenu du comportement général exposé au paragraphe précédent, nous n'avons étudié en détail que le plomb.

A partir de dix minutes, le temps influe peu sur l'épaisseur (fig. 5-2a). Il faut noter que pour des temps de croissance inférieurs à 15 mn, la régularité du dépôt est moins bonne. Ceci est normal puisque, si la croissance est écourtée, les couches successives peuvent rester incomplètes et l'on voit apparaître des figures de croissance : triangles équilatéraux, hexagones... pour une face 111. Nous avons d'ailleurs utilisé ce fait pour étudier au microscope la bonne structure et la bonne orientation du dépôt, ainsi qu'on le verra au paragraphe suivant.

En dessous de 480°C la température du second basculement intervient peu. C'est normal, ainsi qu'on peut le voir sur les diagrammes temps-température de la figure 4-3 où nous avons porté aussi le poids de germanium susceptible de précipiter. Cette quantité est principalement déterminée par la température la plus élevée qui détermine le nom-



5



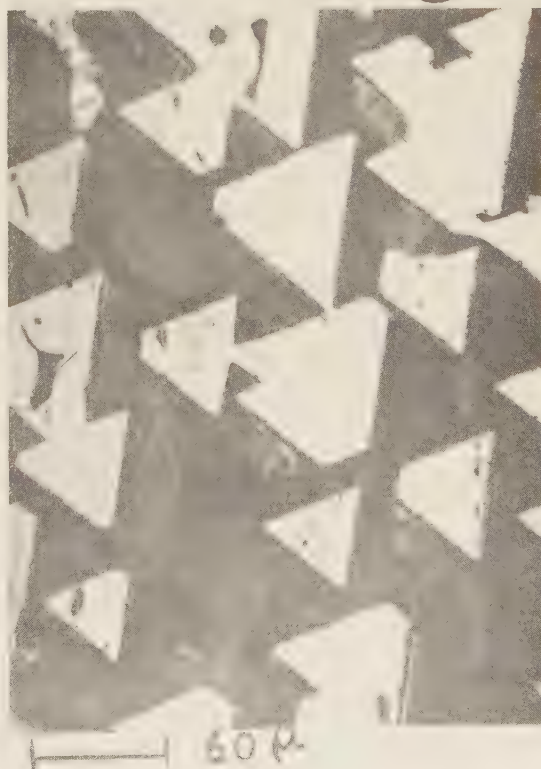
Depot Sup.

8

6



7



bre d'atomes de germanium pouvant se dissoudre et par suite se déposer.

A partir de quelques % en poids, la concentration initiale de germanium dans le plomb n'influe pas sur l'épaisseur du dépôt puisque on a dépassé la limite de solubilité à la température d'utilisation. Nous employons environ 20 grammes de mélange. Il ne précipite à chaque opération que quelques mg de germanium. Un même mélange peut donc servir pour de multiples dépôts. (fig. 5-2c)

4. ETUDE STRUCTURALE.

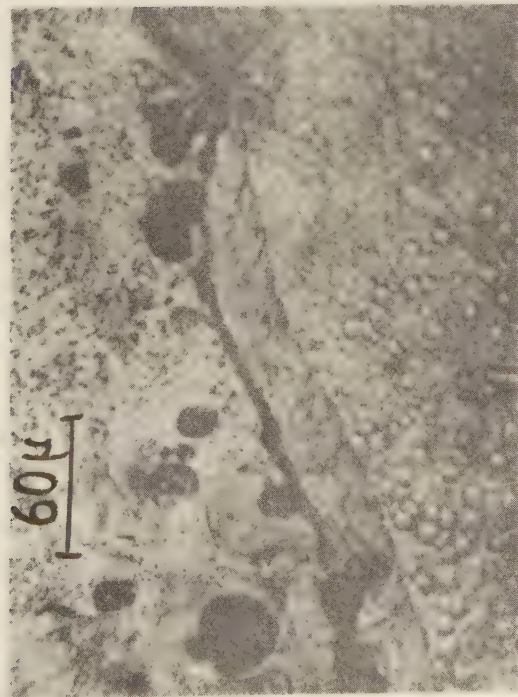
a) Par photographies :

L'étude microscopique permet d'apprécier, avant toute étude poussée aux rayons x, la bonne structure et l'orientation du dépôt. Par le procédé décrit au paragraphe 3, on peut, en arrêtant la croissance à divers stades, mettre en évidence les figures de croissance. D'après la théorie de Franck, la croissance des cristaux ne peut s'effectuer aux vitesses observées expérimentalement que s'il existe à la surface des points particuliers servant de germes de croissance. Théoriquement en effet, un atôme libre a peu de chances de se fixer sur une couche complète où toutes les positions sont occupées. La probabilité augmente **beaucoup** s'il y a, par exemple, une dislocation ou une "marche" incomplète créant des "vides". C'est ainsi que se forment les strates de croissance montrées sur les photos 3 et 4. Sur une dislocation vis en particulier, la croissance a tendance à s'effectuer autour de la dislocation, c'est-à-dire en spirale. L'obtention (assez rare) des spirales de croissance est une des preuves les plus directes de l'existence des dislocations vis et de la validité de la théorie de Franck. Bien qu'on observe difficilement sur le germanium, nous avons réussi à mettre en évidence une croissance en spirale sur un dépôt à l'indium (photo 5)

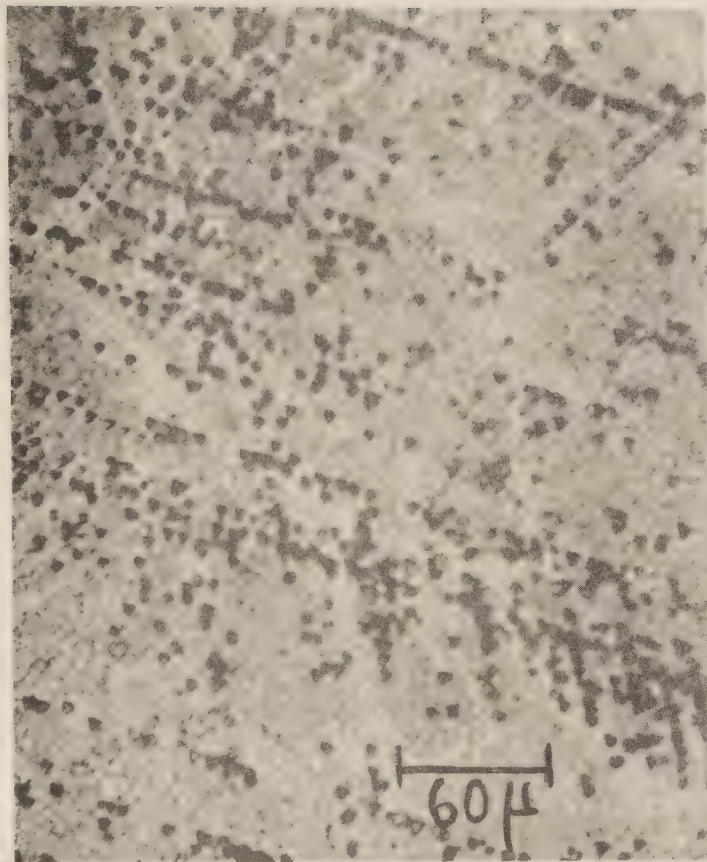
Au début on a une spirale logarithmique, puis les vitesses de croissance n'étant pas les mêmes suivant les diverses directions (anisotropie), elle se polygonise, et, ici, tend à s'inscrire dans un triangle équilatéral. C'est-à-dire qu'elle se développe sur une face 111. On met d'ailleurs ainsi en évidence la bonne orientation du dépôt, le support étant orienté 111. Les figures de croissance de la photo 3 et de la photo 7 font encore mieux ressortir cette bonne orientation (dépôt à l'indium).

b) Par radio-cristallographie :

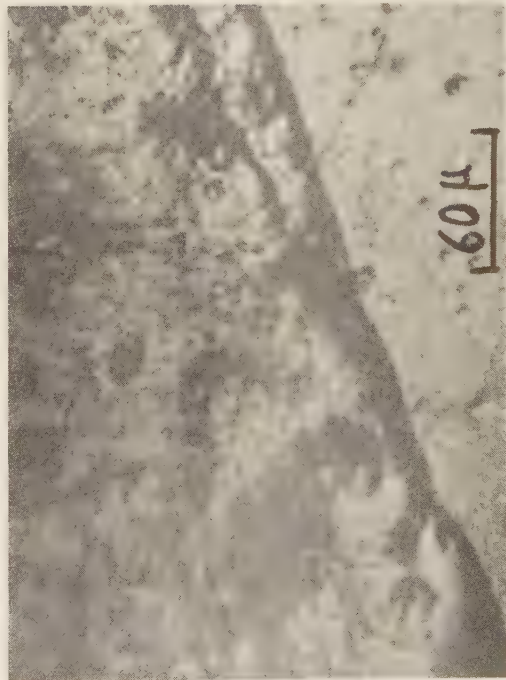
Une méthode fine de radio-cristallographique est susceptible de mettre en évidence les imperfections du dépôt. La méthode mise au point par Lambot et Vassamillet (8) semble particulièrement adaptée à l'étude des dépôts qui généralement ne peuvent être observés que par réflexion. La face du cristal reçoit le faisceau convergent issu d'un monochroma-



10

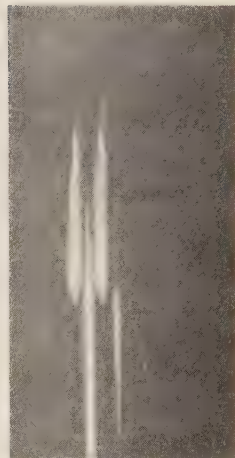


12



9

$K\alpha_1$
 $K\alpha_2$
Ge



$K\alpha_1$
 $K\alpha_2$
 $AsGa$

11

teur à cristal courbé, de telle façon que l'angle moyen d'incidence soit égal à l'angle de Bragg pour une famille de plans réticulaires donnés. Si le cristal est parfait, un seul rayon peut être réfléchi et l'on enregistre sur le film placé à grande distance une raie unique et fine. Si le cristal n'est pas parfait, différents rayons du faisceau incident peuvent rencontrer des plans réflecteurs sous l'incidence de Bragg, la raie fait place à une tache.

Le diagramme présenté photo 8 a été obtenu par cette méthode sur un dépôt au plomb (111). Les deux longueurs d'ondes sont celles des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Les deux premières raies fines sont les raies données par le support. Le cristal a été déplacé pour que ses raies ne se superposent pas avec les premières. Les réflexions sur les plans 331, 422, 440, ont donné les mêmes résultats.

5. AUTRES EPITAXIES

Comme nous l'avons déjà signalé, l'épitaxie de germanium sur silicium 111 n'a pu être obtenue. Les paramètres sont différents (Ge 5,65 Å, Si 5,43 Å), mais l'identité de structure doit favoriser l'orientation. Cette épitaxie a cependant été obtenue par réduction du trichlorosilane entre 840°C et 948°C et par évaporation sous vide (9).

Nous avons par contre réussi l'épitaxie de germanium sur arséniure de gallium. On sait que ce composé 3-5 a des propriétés semi-conductrices analogues à celles du germanium et du silicium. Il y a donc possibilité de fabriquer simplement par ce procédé des hétérojonctions.

L'arséniure de gallium a la structure de la Blende, c'est-à-dire que son réseau est homologue de celui du diamant pour deux atomes différents. Le paramètre est quasi semblable à celui du germanium : Ge : 5,6576 Å, AsGa : 5,653 Å. Le cas est extrêmement favorable, et, il est normal que, malgré l'influence du solvant on puisse réaliser cette épitaxie. La photo 9 montre d'une part la surface lisse et brillante de l'arséniure de gallium et d'autre part la surface caractéristique du germanium. Le dépôt fait 20 microns d'épaisseur. Il a été obtenu avec un mélange de plomb dopé à 5 % de gallium. Un dépôt de contrôle a été réalisé avec ce même mélange sur du germanium. On voit l'identité des deux dépôts sur la photographie 10. Les températures des basculements étaient 600° et 400°C. La croissance a duré 20 minutes.

L'orientation et la cristallinité du dépôt ont été contrôlées aux rayons X par la méthode de Lambot-Vassamillet. La réflexion a été effectuée sur la famille de plans 711, à la fois sur le support et le dépôt. La photographie 11 met en évidence la séparation des réflexions sur le dépôt et sur le support (environ 20') due à la différence de leur maille, ceci pour les deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre.

On en conclue que le dépôt est bien orienté et monocristallin. Cependant on remarque que les raies dues au support sont fines alors que celles dues au dépôt sont larges et irrégulières, ce qui prouve l'existence de nombreux défauts (surtout dislocations).

CHAPITRE 6

RESISTIVITE DES DEPOTS .

1. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE.
2. MESURE DE LA RESISTIVITE PAR LA METHODE DES 4 POINTES.
3. RESULTATS. INFLUENCE DES IMPURETES DU SOLVANT.

1. EXPRESSION DE LA RESISTIVITE

A. Expression générale.

Lorsqu'un champ extérieur $\vec{E}$ agit sur un cristal semi-conducteur, les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence, prennent des mouvements d'ensemble, respectivement, dans la direction opposée à celle du champ et dans la direction de celui-ci. Si la vitesse moyenne des électrons est dans la direction du champ électrique, on définit les mobilités μ_n et μ_p des électrons et des trous par :

$$\vec{V}_n = -\mu_n \vec{E} \quad \vec{V}_p = \mu_p \vec{E}$$

La densité de courant $\vec{J}$ par unité de volume vaut, si $-e$ est la charge de l'électron :

$$\vec{J} = -ne\vec{v}_n + pe\vec{v}_p$$

$$\vec{J} = [n\mu_n + p\mu_p]e\vec{E}$$

D'après la loi d'ohm, la conductivité est : $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e(n\mu_n + p\mu_p)$

et la résistivité : $\rho = \frac{1}{\sigma}$

n et p étant les nombres d'électrons et de trous libres. Connaissant les mobilités, la mesure de la résistivité permet de connaître n ou p .

B. Cas du germanium.

Dans le germanium à la température ambiante, tous les atomes d'impuretés sont ionisés. La température n'est pas suffisante cependant pour permettre de façon appréciable les transferts électroniques de bande à bande. On peut donc admettre que le nombre des porteurs libres est égal au nombre des porteurs provenant des niveaux d'impuretés, ce qui permet de déterminer par la simple mesure de la résistivité le nombre N ou P d'atomes d'impuretés donatrices ou acceptrices simples par unité de volume du semi-conducteur.

Pour le type P, on a : $n = N \gg P$ et $\rho = \rho_n = \frac{1}{Ne\mu_n}$

Pour le type N, on a : $p = P \gg N$ et $\rho = \rho_p = \frac{1}{Pe\mu_p}$

On peut s'attendre d'après le principe même de la méthode de croissance en solution, à une assez forte contamination par le solvant. La mesure des résistivités permet de préciser le phénomène.

C. Détermination du type de résistivité :

La méthode la plus simple est basée sur l'effet thermoélectrique. On détermine avec deux pointes d'aluminium le sens du courant thermoélectrique, une des pointes étant chauffée entre 40 et 60°. Un micro-ampéremètre Sefram type Manisplot peut convenir.

2. MESURE DE LA RESISTIVITE PAR LA METHODE DES 4 POINTES.

A. Principe

Pour mesurer une résistivité il suffit, connaissant la géométrie de l'élément étudié, de mesurer sa résistance. Dans le cas des semi-conducteurs, cette méthode est inutilisable car la résistance mesurée peut être très supérieure à la résistance du semi-conducteur et des amenées de courant. Ceci provient des effets de contacts qui peuvent être plus ou moins redresseurs.

Il faut donc utiliser un système à quatre électrodes. Deux amenées de courant et deux prises de tension alimentant un voltmètre à très haute résistance d'entrée de façon à rendre négligeable la chute de tension aux contacts des prises de potentiel.

Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter un barreau régulier. Les contacts ne sont pas nécessairement soudés ; on peut utiliser des pointes qu'il suffit d'appliquer sur le matériau. Une technique particulière, que nous allons décrire, est avantageuse.

B. Cas des 4 pointes équidistantes alignées.

Soient quatre pointes alignées équidistantes de $2a$, placées à la distance y_0 des bords de l'échantillon supposé très long dans la direction Ox et d'épaisseur Z_0 . Les pointes extrêmes servent à faire passer le courant I . On mesure une tension V entre les deux points internes. (fig. 6-1). On peut établir les formules suivantes :

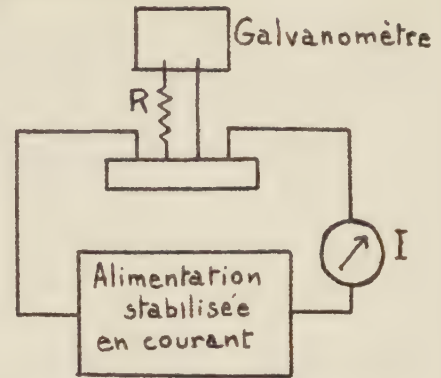
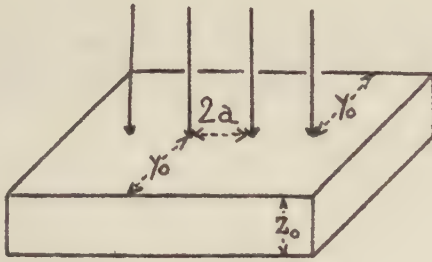
Echantillon mince : $2Z_0 \leq 2a$

$$\rho = \frac{2Z_0 V}{I(0,7 + \text{Log. } \text{ch} \frac{\pi a}{y_0})}$$

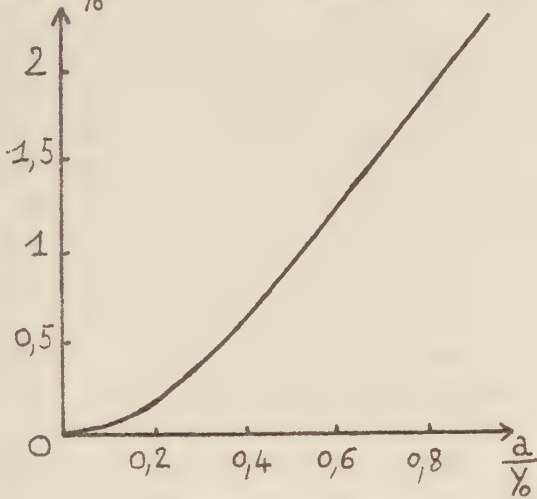
Echantillon épais : $2Z_0 > 2a$

$$K\left(\frac{a}{Z_0}\right) \text{ étant une fonction de } a/Z_0 \quad \rho = \frac{\pi V}{I \left[\frac{1}{4\pi} K\left(\frac{a}{Z_0}\right) + \frac{1}{2\pi} \text{Log ch } \frac{\pi a}{y_0} \right]}$$

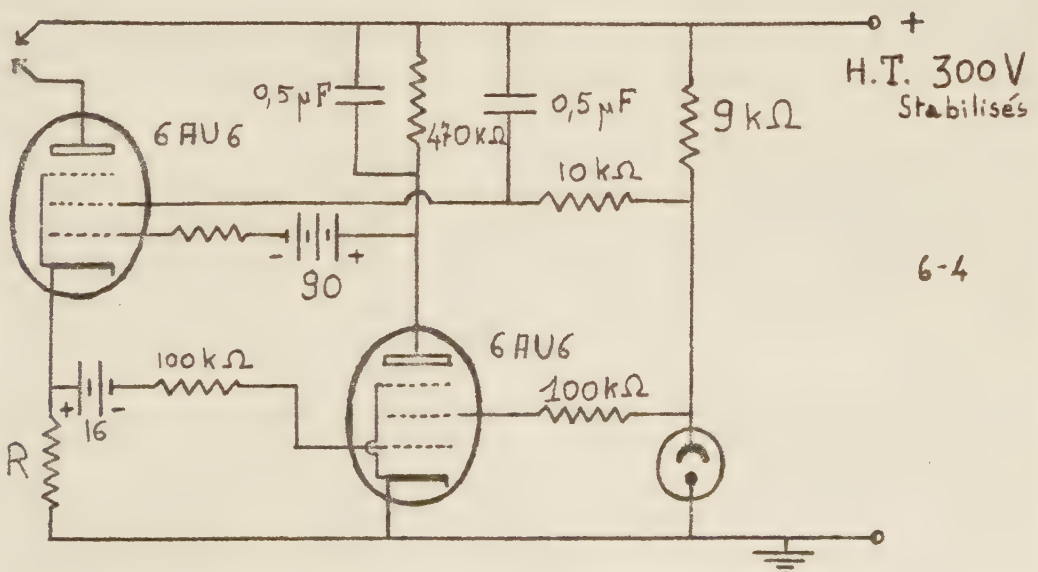
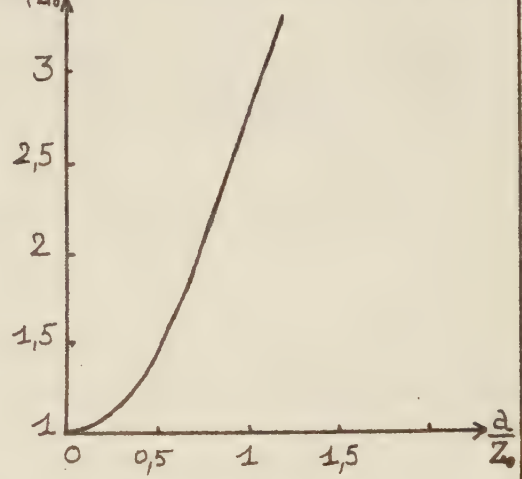
6-1


 $\text{Logch} \frac{\pi a}{y_0}$

6-2


 $K \left(\frac{a}{z_0} \right)$

6-3



Pour que ces formules soient utilisables de façon pratique nous avons tracé les courbes représentant :

$$\text{Log. ch } a/Y_0 \quad \text{et} \quad K(a/Z_0)$$

sur les figures 6-2 et 6-3.

C. Réalisation pratique.

L'application convenable des quatre pointes sur le matériau dont on mesure la résistivité constitue le problème le plus important et, seul, un dispositif mécanique soigné permet des mesures acceptables. Le dispositif utilisé est muni de quatre pointes en Tungstène amincies électrolytiquement dans une solution de soude. Les quatre pointes ont un écartement de 1 mm. Le dispositif mécanique permet :

- de poser les pointes sur la surface plane sans les détériorer car le mouvement est amorti ;
- d'exercer sur les pointes une pression constante et réglable.

D. Dispositif d'alimentation et de mesure.

On utilise le schéma de la figure 6-1 que nous allons expliciter. Comme nous l'avons déjà signalé, la résistance des contacts peut prendre de très grandes valeurs. Un des contacts en particulier (celui de la pointe qui recueille le courant dans le cas d'un semi-conducteur de type N) constitue un redresseur bloqué. De plus ces résistances de contact sont très variables avec la pression des pointes, donc avec les vibrations extérieures. C'est pourquoi il s'est avéré indispensable d'alimenter les pointes A et B à l'aide d'une source de courant dont l'intensité soit très soigneusement stabilisée. On en trouvera la description plus loin.

En ce qui concerne la détection de la tension V le même problème se pose. Nous utilisons selon les cas un galvanomètre Sefram LT6 de sensibilité 10^{-9} A/mm, ou un galvanomètre type G 236 A.C.I.P. de sensibilité 10^{-9} A/mm en série avec une grande résistance R. Appelons r la résistance globale équivalente aux deux contacts. Le courant dans le galvanomètre est :

$$i = V/R+r$$

Si $R \gg r$, on peut prendre $i = V/R$ et les variations de r sont sans importance. On a intérêt à prendre R le plus grand possible, mais on est limité par la sensibilité du galvanomètre. En particulier lorsqu'il s'agit d'un semi-conducteur de faible restivité (cas de nos dépôts), puisque V est proportionnel à ρ il faudra diminuer R afin d'avoir un courant i

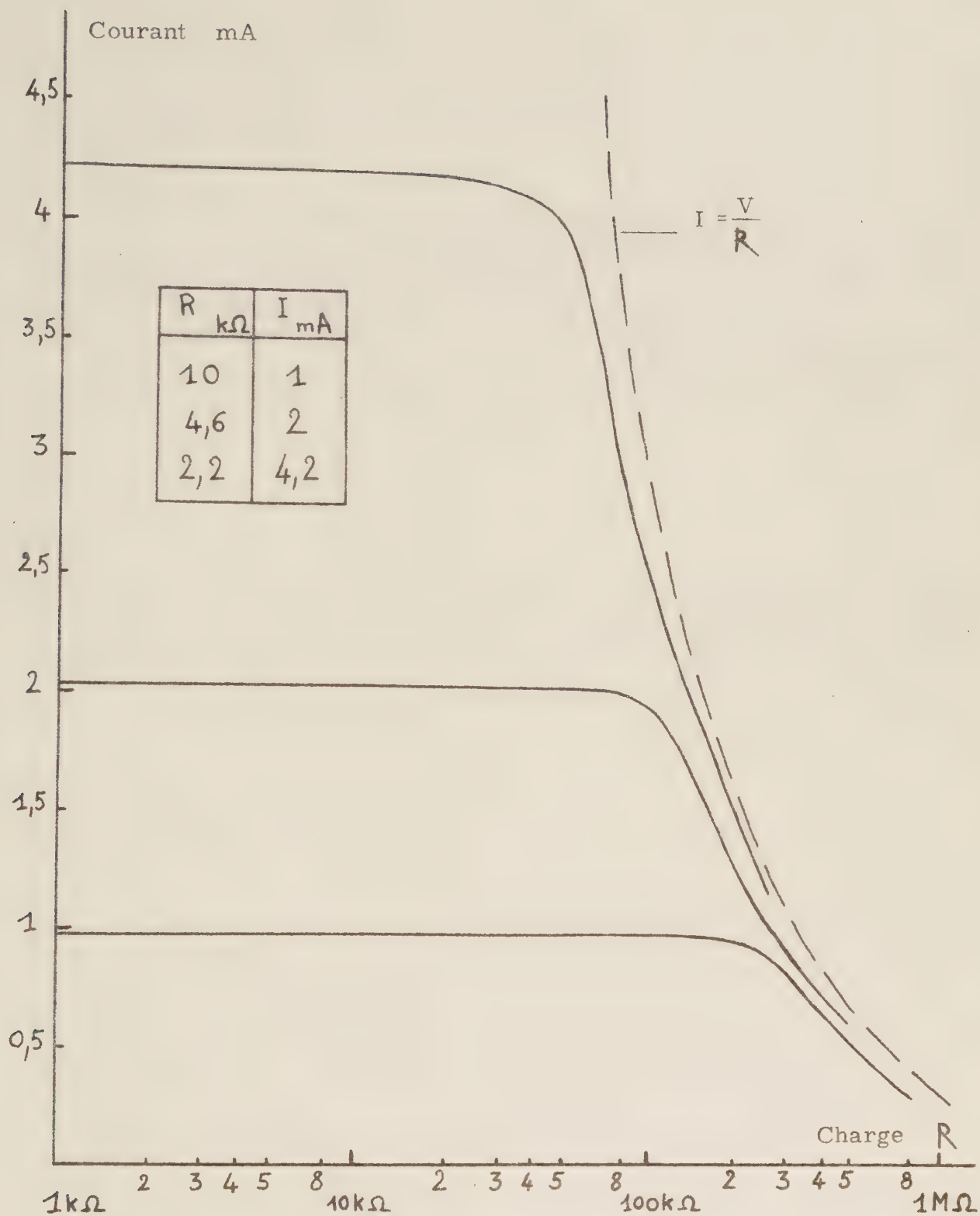
mesurable. La condition $R \gg r$ est cependant vérifiée car lorsque ρ diminue r diminue aussi. Nous utilisons pour R une série de résistances allant de 40 M Ω à 100 k Ω . Nous avons réalisé aussi une gamme de trois alimentations stabilisées : 1 mA (pour les fortes résistivités), 2 mA et 5 mA (faibles résistivités). On peut ainsi apprécier sur un dépôt d'épaisseur 50 microns une résistivité inférieure à 10^{-4} .cm.

D. MESURES.

Dans le cas d'un dépôt, il peut être délicat de mesurer la résistivité car on ne sait quelle valeur prendre pour Z_0 . Pour un dépôt de type N sur support P (ou l'inverse) le problème est résolu car il existe entre les deux couches une jonction. La zone de déplétion ainsi formée peut être considérée comme isolante et il suffit d'effectuer le calcul avec $Z_0 = e$ épaisseur du dépôt. D'une façon générale nous admettons que si le support a une résistivité cent fois plus élevée que le dépôt, il suffit de prendre $Z_0 = e$. De toute façon les corrections sont faibles et inférieures aux erreurs de mesure inhérentes à la méthode. On peut en effet évaluer Y_0 , Z_0 ou e avec une bonne précision. Il reste la mesure de V qui, malgré les précautions prises, constitue la principale source d'erreur. D'après les différentes mesures effectuées lorsqu'on a affaire à un semi-conducteur de bonne qualité (homogène et sans trop de dislocations), on ne peut escompter sur une précision supérieure à 20 %.

F. Description de l'alimentation stabilisée en courant.

La figure 6-4 représente le montage utilisé constitué de deux pentodes 6AU6 et d'un tube à gaz. Le courant constant alimentant les pointes est évidemment fourni par une pentode. On recueille la tension d'erreur sur sa cathode aux bornes de la résistance R_x . Cette tension est amplifiée et sa phase inversée par la seconde pentode. Le signal d'erreur ainsi traité est renvoyé sur la grille de la première 6AU6 pour compenser par contre-réaction toute variation du courant. Toutes les polarisations sont assurées par les piles et le tube au néon afin qu'il n'y ait aucune dérive et fluctuation. La tension d'alimentation doit être elle aussi soigneusement stabilisée. La valeur de R_x , déterminant la polarisation du tube de sortie et le taux de contre-réaction, contrôle le courant I . La correspondance est indiquée sur le tableau de la figure 6-5 dont les courbes montrent l'excellente stabilisation du courant en fonction de la charge R . La limite asymptotique est l'hyperbole $I = V_0 / R$, V_0 étant la tension d'alimentation (330 volts).



3. RESULTATS. INFLUENCE DES IMPURETES DU SOLVANT.

Nous envisageons les dépôts obtenus avec les divers solvants.

A. Plomb.

Etant une impureté électriquement peu active dans le germanium, le plomb est un solvant particulièrement intéressant. Malheureusement il est difficile de l'obtenir très pur, et, même si cela était possible, la contamination par le creuset ramènerait la concentration d'impureté aux environs de 0,1 P.P.M. Tous les dépôts sont de type N.

Avec le plomb R. P. Prolabo on obtient une résistivité de 10^{-1} ohm-cm. Il contient les impuretés suivantes :

Ag	20 . 10^{-4} %
Cu	10 . -
Fe	15 . -
As	2 . -

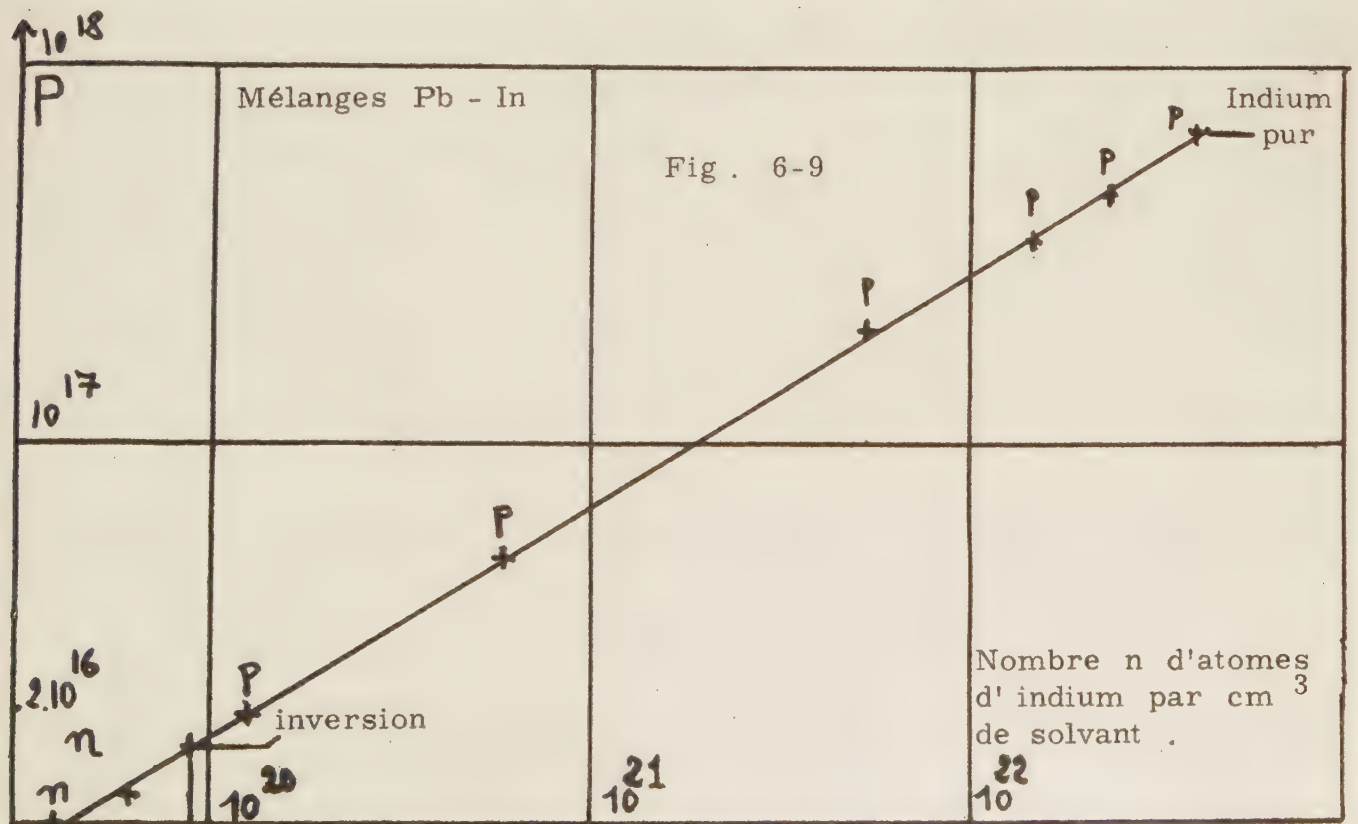
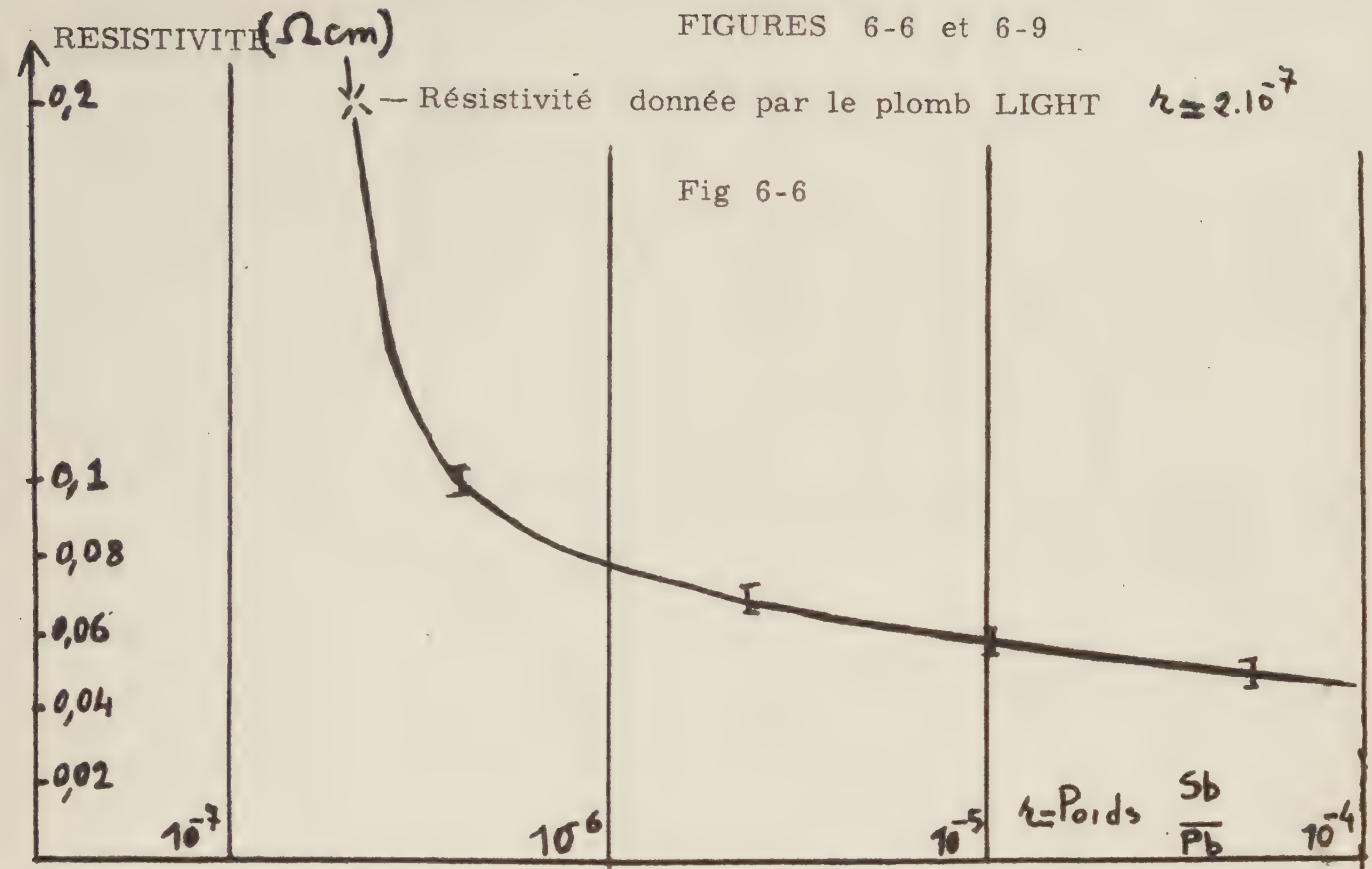
L'arsenic, impureté donatrice très active, est sans doute la cause de la faible résistivité mesurée. On calcule qu'il y en aurait $1,6 \cdot 10^{13}$ atômes par centimètres cubes. Nous avons aussi utilisé un plomb plus pur, d'origine "Light", contenant moins de 1 p.p.m. d'impureté. On obtient alors des résistivités de 0,2 ohm-cm. Les impuretés sont les suivantes :

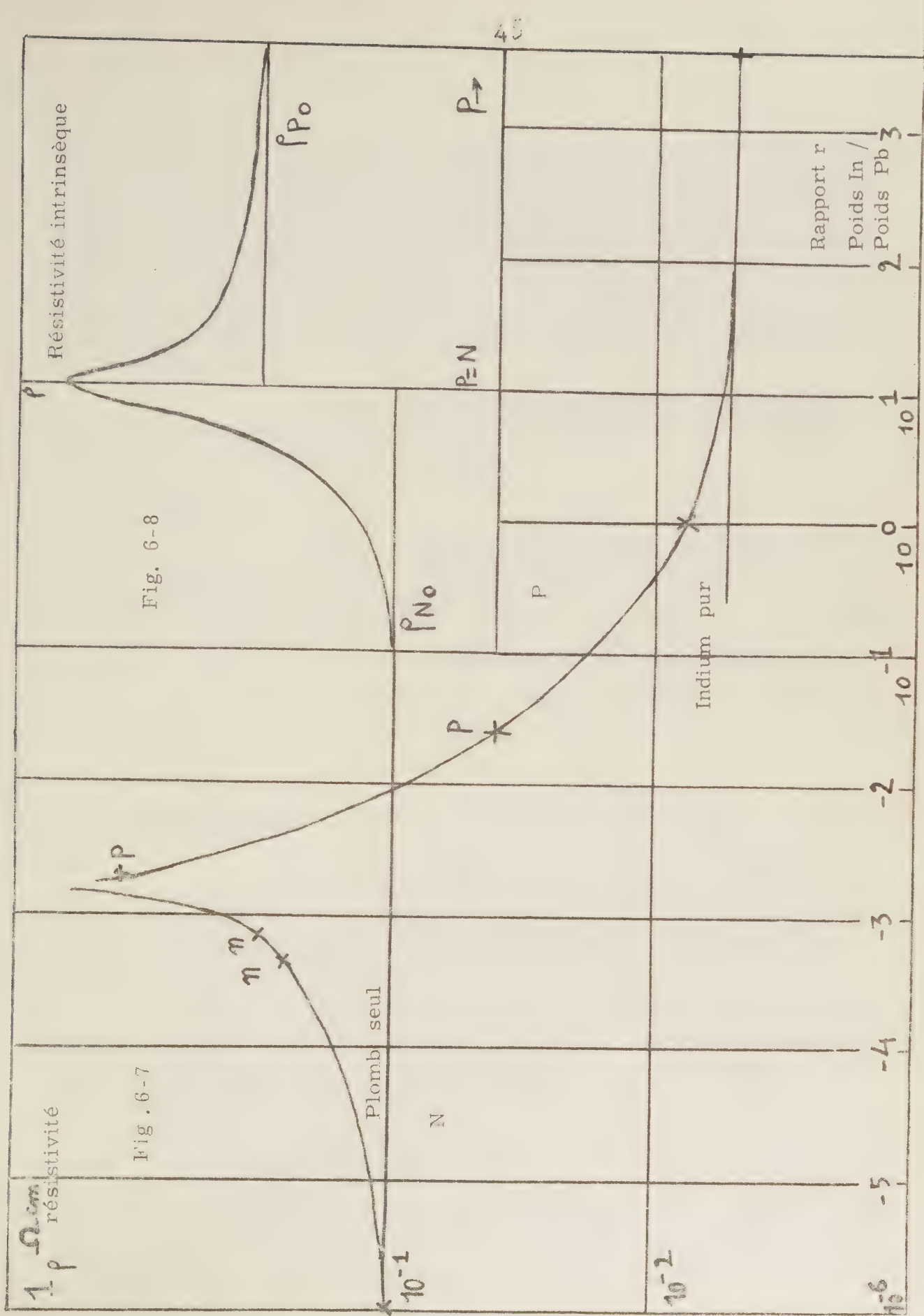
Sb	0,2 p;p.m.
Cu	- - -
Ag	- - -

Cette résistivité correspondrait à environ $8 \cdot 10^{15}$ atômes d'impuretés donatrices par cm^3 de germanium.

Pour vérifier si cette résistivité est due au plomb ou à ses impuretés nous avons réalisé divers mélanges avec l'antimoine, impureté donatrice, en procédant par dilutions successives. La figure 6-6 représente les résistivités obtenues en fonction de la proportion d'antimoine, en tenant compte de 0,2 p.p.m. de cette impureté dans le plomb initial. Il semble bien que les 0,2 ohm-cm obtenus avec le plomb Light soient encore dus aux impuretés, la résistivité variant beaucoup pour quelques p.p.m. d'antimoine. Pour observer l'influence éventuelle du plomb, il faudrait une pureté de l'ordre de 10^{-8} , difficile à obtenir ne serait-ce qu'à cause de la contamination par le creuset.

Afin de préciser l'influence du plomb lui-même, nous avons dopé du germanium polycristallin intrinsèque (40 ohm-cm) avec





du plomb Prolabo. L'opération s'effectue dans un creuset en quartz nettoyé à l'eau régale fluorhydrique. Nous fondons ensemble 25 mg de Plomb et 12,5 g de germanium à 1000°C dans une atmosphère d'argon à 40% d'Hydrogène. Nous avons préalablement vérifié que le creuset ne contamine pas trop le germanium (il abaisse la résistivité à 20 ohms-cm). On mesure alors une résistivité de 7 ohm-cm (type N), correspondant à $2,3 \cdot 10^{14}$ atômes d'impuretés. Or, avec une proportion de $2 \cdot 10^{-6}$ dans le plomb nous avons introduit $4 \cdot 10^{-9}$ g. d'arsenic soit $3,2 \cdot 10^{14}$ atômes par gramme de germanium.

On voit donc que la résistivité est contrôlée par l'arsenic et non par le plomb bien que la proportion de ce dernier soit à peu près un million de fois plus élevée.

B. Indium .

L'indium est l'impureté acceptrice la plus utilisée dans le germanium. Les dépôts obtenus sont évidemment de type P. Les résistivités sont plus faibles qu'avec le plomb, ce qui est normal, la densité d'impuretés actives étant ici maxima. On obtient $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$ ohm-cm. La mobilité des trous dans le germanium étant 1800 cm²/V/s, on trouve $6,6 \cdot 10^{17}$ atômes/cm³, soit, 1 atôme d'indium pour environ $1,5 \cdot 10^6$ atômes de germanium.

C. Mélanges plomb - indium ; Inversion de résistivité.

Le plomb donnant des dépôts de type N et l'indium de type P, nous avons réalisé par dilution, en partant de l'indium pur, divers mélanges plomb-indium pour étudier la compensation d'impureté. Nous avons obtenu la courbe de la figure 6-7 où est porté log. ρ en fonction du logarithme de rapport r du poids d'indium au poids de plomb. Nous avons trouvé une brusque augmentation de résistivité vers $1,5 \cdot 10^{-3}$ avec inversion de type. A l'extrémité droite on tend vers l'indium pur avec $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$ ohms-cm. A l'autre extrémité nous avons le plomb pur. Avec le plomb Prolabo nous avons l'asymptote à 0,1 ohms-cm. Avec le plomb LIGHT l'asymptote serait 0,2 ohms-cm.

Ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante. Raisonnons sur du germanium de type N. Soit n_n la densité effective d'électrons dans la bande de conduction ; p_n la densité de trous dans la bande de valence. On sait que dans le cas d'un semi-conducteur non dégénéré ($n_n < 10^{19}$ atômes/cm³) : $n_n \cdot p_n = n_i^2$. Supposons qu'il y a une densité N de niveaux donneurs, et soit n_d la densité électronique

sur les niveaux donneurs. L'équilibre électrique se traduit par :

$$n_n = p_n + N - n_d$$

Avec un seul type d'impureté complètement ionisé $n_d = C$. Avec N de l'ordre de 10^{15} atomes par cm^3 , on a $p_n = n_i^2/n_n = n_i \cdot n_i/n_n$, c'est-à-dire très inférieur à n_i , donc inférieur à 10^{13} atomes par cm^3 à la température ambiante (pour le germanium). Donc pratiquement :

$$n_n = N$$

et la résistivité est :

$$\rho_n = \frac{1}{N e \mu_n}$$

Introduisons des atomes accepteurs. Soit P leur densité, p_a la densité des trous occupant les niveaux correspondants ; l'équation d'équilibre devient en supposant que le matériau est toujours de type N :

$$n_n = p_n + (N - P) + (p_a - n_d)$$

A la température ambiante p_a et n_d sont négligeables, donc :

$$n_n = p_n + (N - P)$$

et :

$$\rho_n = \frac{1}{\mu_n e [p_n + (N - P)]}$$

Lorsque P croît, $P < N$ et l'on a encore p_n négligeable devant n_n . Alors la résistivité varie comme :

$$\rho_n = \frac{1}{\mu_n e (N - P)}$$

La courbe donnant la résistivité en fonction de P aura donc une allure hyperbolique. Lorsque P devient voisin de N (toujours avec $P < N$), alors p_n n'est plus négligeable devant n_n . Pour $N - P = 0$, n_n et p_n deviennent égaux à n_i et on a :

$$\rho = \frac{1}{e n_i (\mu_n + \mu_p)}$$

C'est la résistivité intrinsèque.

Lorsque P devient supérieur à N le semi-conducteur devient de type P . On peut refaire un raisonnement analogue. La résistivité décroît hyperboliquement depuis p_i jusqu'à la valeur limite ρ_p . La courbe de la figure 6-8 résume cette discussion. On retrouve bien la courbe expérimentale.

Conclusion . . Partage des impuretés.

Les résultats précédents nous ont permis de déterminer la loi de partage des impuretés entre la solution et le germanium déposé. Considérons la courbe d'inversion obtenue expérimentalement :

$\rho = f(r)$. Le rapport r du poids d'indium au poids de plomb permet de calculer le nombre n d'atomes d'indium présents par cm^3 de solution. La résistivité permet de déterminer le nombre P d'atomes d'indium par cm^3 de germanium déposé.

- Pour l'indium pur on a $P = \frac{1}{f_P e \mu_P}$

- Pour les mélanges indium-plomb donnant des dépôts P on a :

$$\rho_P = \frac{1}{+(P-N)e\mu_P}$$

- Pour l'inversion on a $P = N$. On connaît N tiré de ρ_{NO} : $N = P = \frac{1}{e \rho_{NO} \mu_n}$

- Pour les mélanges donnant des dépôts N on a :

$$\rho_R = \frac{1}{e \mu_n (N - P)}$$

On a porté sur la figure 6-9 $\log P$ en fonction de $\log n$ on trouve une droite de pente $2/3$ environ. On a donc une loi de la forme :

$$P = C n^{2/3}$$

On voit que C est ici égal à 700. D'où :

$$P = 700 n^{2/3}$$

D. Mélanges plomb-gallium.

Des résultats analogues aux précédents ne peuvent être obtenus, car avec une concentration en gallium de 5 % seulement on obtient déjà le type P avec une résistivité de $3 \cdot 10^{-5}$ ohms-cm. Le dépôt est dégénéré. Le gallium serait donc plus largement entraîné dans la phase germanium solide que l'indium. Il semblerait d'après les remarques faites au cours de cette étude, qu'il en est de même de l'arsenic pour les impuretés donatrices, tandis que l'antimoine se rapprocherait de l'indium.

CHAPITRE 7

DUREE DE VIE DES PORTEURS

DANS LE SUPPORT ET LE DEPOT .

1. GENERALITES .
2. EVALUATION DES DUREES DE VIE AU MICROSCOPE .
3. MESURE DE LA DUREE DE VIE PAR EVALUATION DU TEMPS DE RECOUVREMENT D'UNE DIODE .

1. GENERALITES.

A. Définition :

Considérons un semi-conducteur intrinsèque à température constante. Si par un moyen quelconque (effet photoélectrique par exemple) nous augmentons la concentration des électrons et des trous de Δn et Δp , par rapport aux valeurs d'équilibre, le nombre de porteurs augmente, la résistivité diminue. Supprimons à l'instant zéro la cause d'augmentation du nombre de porteurs ; la résistivité augmente exponentiellement. Δn et Δp diminuent jusqu'à ce que le cristal se retrouve à nouveau à l'équilibre. Les concentrations instantanées des électrons et des trous sont :

$$n = n_i + \Delta n \exp. (-t/\tau_n)$$

$$p = n_i + \Delta p \exp. (-t/\tau_p)$$

τ_n et τ_p représentent les durées de vie moyenne des électrons et des trous.

B. Durée de vie et imperfections cristallines.

On peut montrer que cette disparition des porteurs supplémentaires ne se fait pas essentiellement par recombinaison d'un électron et d'un trou. Ce processus conduirait à des durées de vie de l'ordre de la seconde alors qu'on mesure en général des temps de l'ordre de quelques microsecondes.

Shockley et Read (10) ont précisé un processus de recombinaison extrêmement efficace dû aux dislocations du réseau cristallin ou à des imperfections provenant en particulier du fait que certaines impuretés viennent se placer dans le réseau en position intersticielle (Cu, Fe, Ni, Co). La présence de ces impuretés fait apparaître des niveaux supplémentaires dans la bande interdite. Les électrons peuvent ainsi par l'intermédiaire de ces "pièges" franchir plus facilement la bande interdite pour se recombiner avec les trous. Le cuivre et le nickel ont été étudiés et on a trouvé qu'ils donnent naissance à des niveaux d'énergie situés à 0,22 eV au dessus de la bande de valence. Par la méthode décrite au chapitre (10), nous avons déterminé la position des niveaux des pièges présents dans nos dépôts. On trouve que ils se situent près du milieu de la bande interdite.

La détermination ou l'évaluation des durées de vie est donc un moyen d'étude de la structure fine de nos dépôts épitaxiaux dans lesquels on peut s'attendre à trouver de nombreuses imperfections : inclusions, atomes étrangers, dislocations, etc...

2. EVALUATION DES DUREES DE VIE AU MICROSCOPE.

La détermination directe par la mesure de la décroissance du courant photoélectrique n'est pas utilisable sur les dépôts en raison de leur minceur, car les recombinaisons à la surface et à l'interface sont prépondérantes. Cette méthode nous a seulement servi à contrôler les durées de vie dans les supports avant toute opération. Il faut pour le dépôt recourir aux évaluations indirectes.

On utilise le fait que les imperfections du réseau cristallin les déterminent. On peut mettre en évidence ces imperfections par le décapage. Le CP4 donne en effet en plus d'une surface lisse et brillante des figures de corrosion aux endroits où la vitesse de dissolution du germanium est plus rapide. Ainsi apparaissent les "etch pits" sous forme de petits entonnoirs comme on peut en distinguer quelques uns sur les photographies. Pfann et Vogel (11) ont démontré que si la face sur laquelle on fait le découpage est (à 5 ou 6 degrés près) une face 111 ou 100, les etch pits correspondent à l'émergence d'une dislocation. On a pu déterminer une relation expérimentale entre les durées de vie et le nombre d'etch pits. On admet généralement les expressions suivantes pour le germanium :

$$\text{type N : } \tau_p = \frac{3,7}{N_{ep}}$$

$$\text{type P : } \tau_n = \frac{2,5}{N_{ep}}$$

N_{ep} étant le nombre d'etch pits, donc le nombre de dislocations par cm^2 de surface. L'orientation des rondelles de germanium que nous utilisons a été vérifiée aux rayons X par la méthode de Laüe. Nous avons vérifié que c'est bien l'orientation 111 à 1° près. Les formules empiriques sont assez bien vérifiées. Par exemple sur une rondelle de 2 ohms-cm type N nous avons compté 15000 e.p. (etch pits) par cm^2 . Nous avons mesuré par la méthode de décroissance du courant photoélectrique une durée de vie de 150 microsecondes.

Résultats :

En découpant après les opérations de croissance le germe et son dépôt nous avons obtenu les résultats suivants :

Le nombre d'e.p. a augmenté sur le germe. On constate sur la photo 12 que les e.p. correspondent bien à des familles de dislocations car ils se situent en général sur les traces des plans 100, c'est-à-dire sur des lignes faisant entre elles des angles de 60° . La photo correspond à 10^6 e.p. par cm^2 sur type N. La durée de vie était 50 microsecondes ; elle est devenue 0,7 microsecondes.

Sur le dépôt, le nombre d'e.p. est si considérable qu'il est malaisé de les compter avec exactitude. On peut admettre $N_{ep} > 10^7$, soit, pour les durées de vie, des valeurs inférieures à 0,1 microsecondes.

Une telle densité d'imperfections doit modifier notablement les caractéristiques des diodes réalisées avec ces dépôts.

3. MESURE DE LA DUREE DE VIE PAR EVALUATION DU TEMPS DE RECOUVREMENT D'UNE DIODE

Les diodes réalisées plus loin permettent de recouper les résultats signalés plus haut. En particulier on retrouve que la durée de vie dans le germe est diminuée notablement après les opérations de croissance.

On monte la diode selon le schéma de la figure 7-1. Quand l'interrupteur est fermé sur la position 1 un courant i_0 traverse la diode. Au temps $t=0$, l'interrupteur est basculé en position 2; avant de se bloquer, la diode se conduit comme un générateur débitant un courant i' pendant un temps θ , appelé temps de recouvrement. Puisque les porteurs excédentaires ont une durée de vie finie, les concentrations mettent en effet un certain temps à retrouver les valeurs correspondant au nouveau point de fonctionnement. (fig. 7-2).

Dans le cas où la distance W jonction-contact ohmique de la zone la plus résistante est nettement inférieure à la longueur de diffusion, on peut admettre qu'une charge excédentaire Q_0 doit s'écouler de la partie la plus résistante à partir de l'instant 0 où l'on inverse la tension.

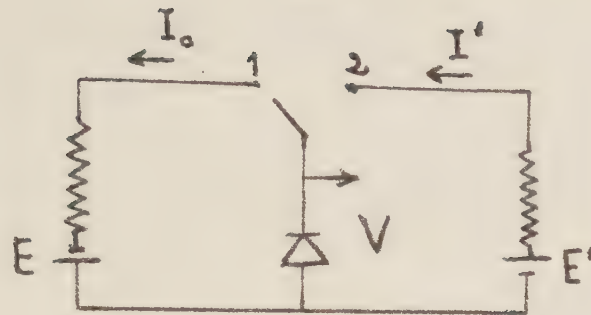


fig 7.1

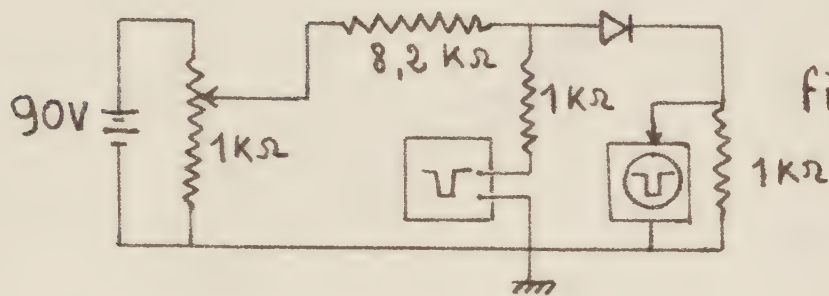


fig 7.3

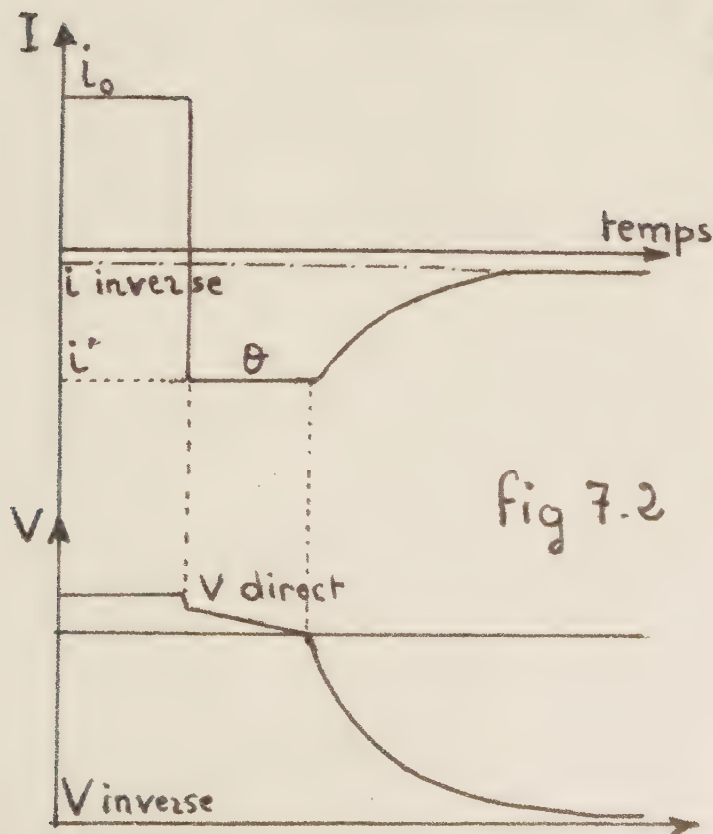


fig 7.2

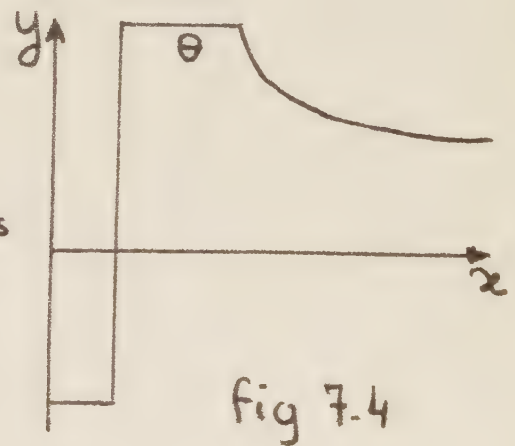
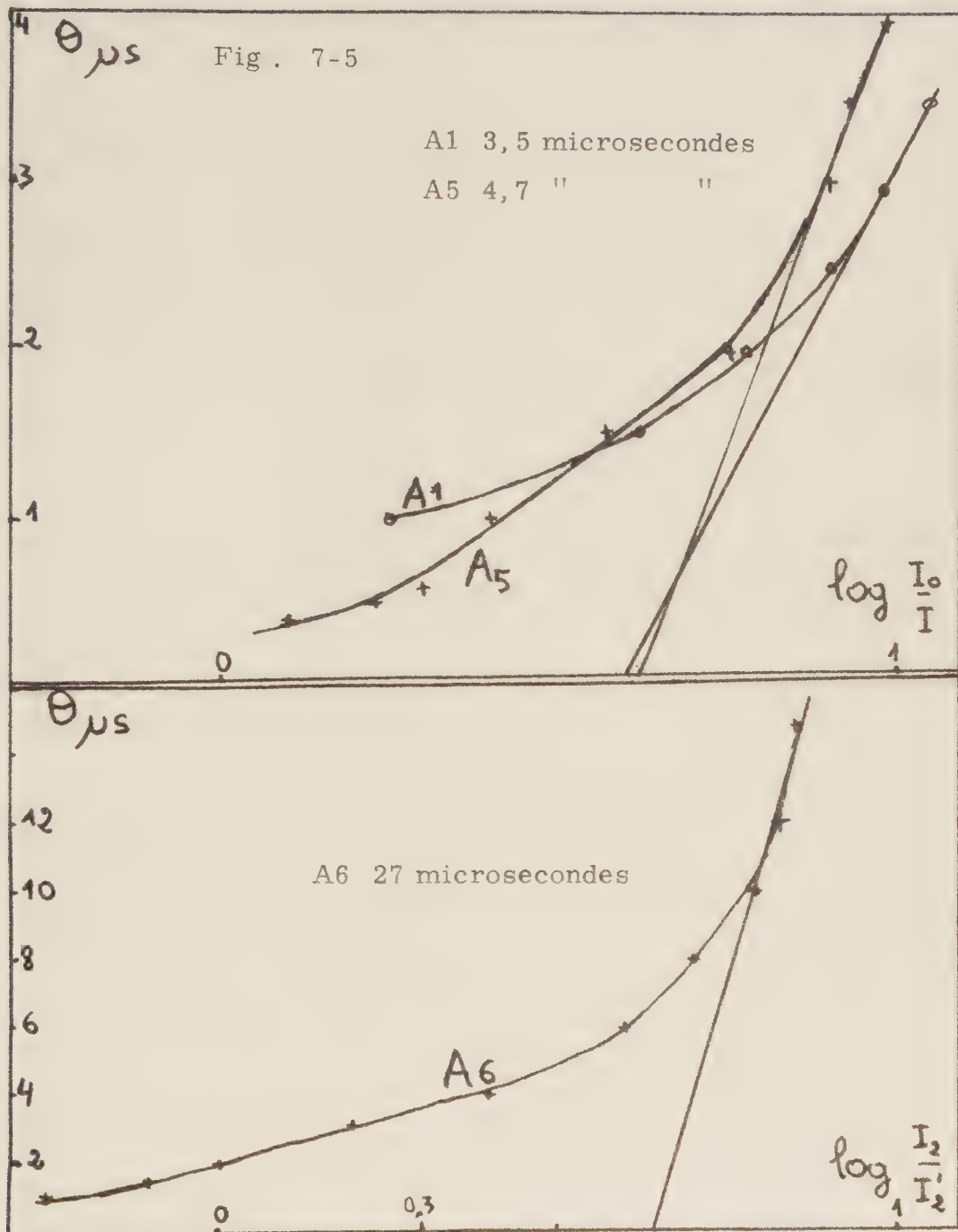


fig 7.4



On écrit alors que la vitesse de décroissance de la charge est égale à la somme du courant i' et de la vitesse de recombinaisons,, d'où pour déterminer la charge Q en fonction du temps :

$$\frac{dQ}{dt} = -i' - \frac{Q}{\tau}$$

Par suite : $Q(t) = (Q_0 + i' \tau) \exp. (-t/\tau) - i' \tau$

On a $Q_0 = i_0 t'$; t' est le temps mis par les porteurs pour parcourir le trajet W dans le fonctionnement de la diode dans le sens direct.

Donc : $Q_0 = i_0 w/v$, v étant la vitesse. Mais $v = L/\tau$

D'où : $Q_0 = i_0 \cdot W \cdot \tau/L$.

Le temps θ est défini par $Q(\theta) = 0$. On a finalement :

$$\exp. \frac{\theta}{\tau} = 1 + \frac{W \cdot i_0}{L \cdot i'}$$

La durée de vie qui intervient est celle de la partie la plus résistante de la jonction ; on ne peut déterminer celle qui correspond à l'autre partie. Si l'on trace la courbe $\theta = f(\log. i_0/i')$, l'assymptote est une droite de pente τ .

Dans le cas où W est plus grand que L , on trouve que $\text{erfc.} (\theta/\tau)^{1/2} = 1 + i_0/i'$; si $i_0 = i'$, τ égale 4θ .

Nous avons réalisé le montage de la figure 7-3 utilisant une pile de 90 volts et un générateur d'impulsions Philips type GM 2314 pouvant fournir des impulsions négatives par rapport à la masse de 40 volts d'amplitude ; le temps de montée est de 100 ns. L'oscillographe est de la marque Tektronix, type 585 A. Les impulsions étant négatives, on obtient des oscillogrammes analogues à celui de la figure 7-4. Les courants i_0 et i' dépendent de la polarisation fixe fournie par le potentiomètre et de l'amplitude des impulsions. La fréquence de répétition était de 5 khz.

Pour les diodes 1, 5, 6, on obtient les courbes de la figure 7-5. sur lesquelles on mesure $\tau = 3,5, 4,7, 27$ microsecondes. Les durées de vie des plaquettes avant toute opération étaient de 150 microsecondes pour les deux premières, 300 pour la dernière.

Ces résultats peuvent s'expliquer d'une part par la diffusion pendant le cycle thermique, des impuretés pièges, d'autre part par des contraintes exercées sur le germe par le dépôt, le solvant, les variations de température.

CHAPITRE 8

JONCTIONS P - N EPITAXIALES

1. LA JONCTION P - N
2. LE PROBLEME DES CONTACTS
3. TECHNOLOGIE DES DIODES EPITAXIALES
4. DISPOSITIFS DE MESURES : En continu, et en fonction de la température et de la fréquence.

1. LA JONCTION P-N

A. JONCTION NON POLARISEE.

Considérons un semi-conducteur de type P. Les atomes accepteurs introduits donnent naissance à des trous dans le réseau. Ils tendent à acquérir un électron d'une liaison covalente voisine et sont alors ionisés négativement ; la relation :

$$p_p \cdot n_p = n_i^2$$

est vérifiée. Le niveau de Fermi placé près de la bande interdite pour un semi-conducteur intrinsèque s'est rapproché de la bande de valence. Aux températures qui nous intéressent, tous les atomes d'impuretés sont ionisés :

$$p_p = P \text{ et } n_p = n_i^2/P \text{ avec } P \gg n_i$$

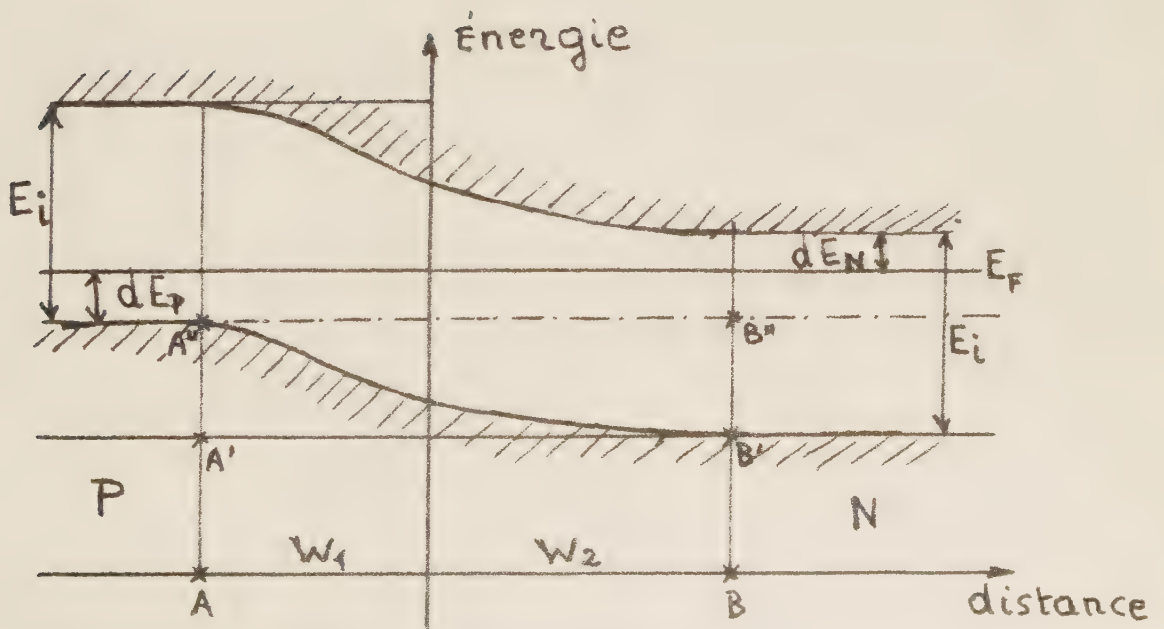
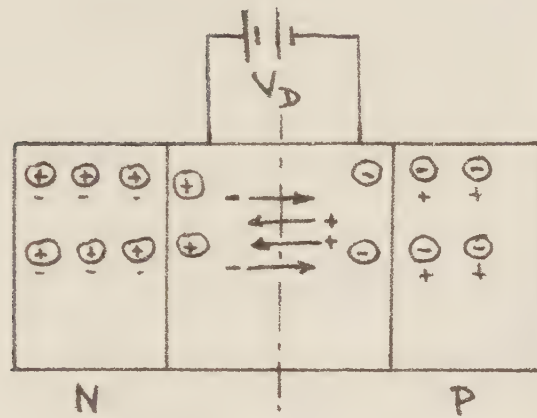
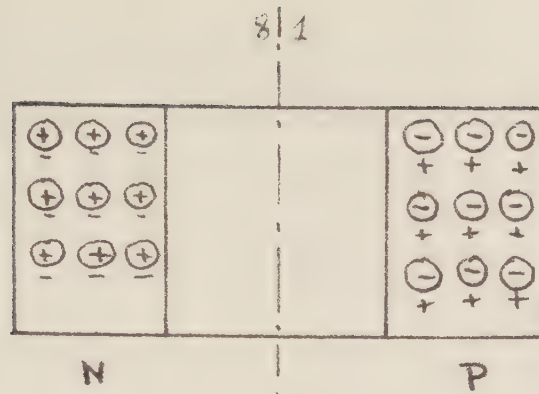
Les phénomènes sont inversés pour la région N. Le niveau de Fermi s'est rapproché de la bande de conduction, et l'on a :

$$n_n = N \quad p_n = \frac{n_i^2}{N} \text{ avec } n_i \ll N$$

Amenons les deux régions au contact. Les trous de la région P situés au voisinage immédiat de la zone de contact ou jonction diffusent de la région P vers la région N à cause du gradient de concentration. Simultanément les électrons diffusent dans l'autre sens. Les centres ionisés négatifs de la région P, situés au voisinage de la jonction sont ainsi privés du trou qui leur était primitivement associé et il s'y établit une charge électrostatique négative renforcée d'ailleurs par la migration des électrons venus de la région N. Des phénomènes analogues se produisent dans cette dernière région. Cette charge d'espace tend à limiter le phénomène et un équilibre est atteint ; les niveaux de Fermi coïncident alors de part et d'autre et dans la jonction. Il y a une distorsion des bandes de valence et de conduction dans la zone de transition. (fig. 8-1). La largeur de la bande interdite $E_c - E_v$ est partout la même.

Le champ électrique créé dans la jonction conduit entre les régions P et N à une différence de "potentiel électrostatique"

$$\psi_p - \psi_n = V_D \text{ dite tension de diffusion, que nous allons évaluer :}$$



On voit sur le diagramme énergétique que la distorsion de la bande de valence par exemple se traduit par la variation d'énergie :

$$W = A'A'' = B'B'' = E_i - (dE_n + dE_p)$$

D'où

$$V_D = -\frac{1}{e} (E_i - dE_n - dE_p)$$

On peut montrer que V_D égale aussi $-\frac{kT}{e} \text{Log.} \frac{P \cdot N}{n_i^2}$

Par exemple, pour le germanium avec $P = 10^{18}$ atomes par cm^3 et $N = 10^{15}$, on trouve $V_D = 0,38$ volts.

B. JONCTION POLARISEE

Si l'on applique entre les bornes de la jonction une tension extérieure V , celle-ci se superpose à la tension de diffusion. Avec V positif, le potentiel de la région P est augmenté par rapport à celui de la région N et, la différence de potentiel électrostatique effective est : $V + V_D$, la "barrière de potentiel" et la charge d'espace s'atténuant. Un courant très intense circule dans la jonction qui est polarisée dans le sens direct.

Pour V négatif au contraire, la barrière de potentiel, l'épaisseur de la zone de transition, et la charge d'espace augmentent. On peut alors par un raisonnement simple calculer le courant qui circule dès que V est assez négatif. Les porteurs majoritaires ne peuvent en effet plus franchir la barrière de potentiel. Seuls interviennent les porteurs minoritaires présents dans chaque zone qui peuvent passer dans l'autre.

Raisonnons d'abord sur les trous de la zone N . Ils sont drainés vers la zone P : un gradient de leur concentration s'établit, celle-ci étant pratiquement nulle au niveau de la jonction et ils se déplacent par diffusion. Le passage de la concentration 0 à la concentration normale p_n se fait sur une longueur égale à la longueur de diffusion L_p et la densité de courant correspondant est :

$$\frac{eD_p p_n}{L_p} = \frac{eD_p n_i^2}{N L_p}$$

En faisant intervenir de même les électrons, on a finalement :

$$(8-1) \quad J = J_S = e \cdot n_i^2 \left(-\frac{D_p}{L_p N} + \frac{D_n}{L_n P} \right)$$

Pour une valeur quelconque, pas trop élevée, de la tension dans les deux sens la densité du courant est plus généralement :

$$J = J_S \left(\exp. \frac{eV}{kT} - 1 \right)$$

C. ZONE DE TRANSITION. CAPACITE.

Plaçons nous dans la région N. La densité de charge d'espace y est :

$$\delta = eN$$

La constante diélectrique étant ϵ , l'équation de Poisson donne pour le potentiel électrostatique ψ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\delta}{\epsilon} = - \frac{eN}{\epsilon}$$

En intégrant on obtient le champ en chaque point :

$$\frac{d\psi}{dx} = - E(x) = - \frac{eNx}{\epsilon} + C$$

La constante C s'évalue d'après la condition limite $E = 0$ pour $x = w_2$. D'où :

$$E_x = -\frac{e}{\epsilon} Nw_2 \left(1 - \frac{x}{w_2} \right)$$

Dans la région P on a de même $E'(x)$

$$E'(x) = -\frac{e}{\epsilon} Pw_1 \left(1 + \frac{x}{w_1} \right)$$

Pour $x = 0$ on doit avoir $E = E'$; donc $P.w_1 = N.w_2$

Dans le cas d'une région P très dopée (cas de nos diodes), on a $w_1 \ll w_2$.

Ceci justifie la simplification apportée au calcul du temps de recouvrement, où l'on a considéré seulement les phénomènes se passant dans la région N.

Une seconde intégration donne les tensions. Dans la zone N :

$$\Psi(x) = \frac{e}{\epsilon} N w_2 x - \frac{e N x^2}{2\epsilon} + C \quad C = \Psi(0)$$

De même dans la zone P ($0 > x > -w_1$) :

$$\Psi(x) = \frac{e}{\epsilon} P w_1 x + \frac{e}{2\epsilon} N x^2 + C$$

La variation de potentiel électrostatique à travers la jonction est :

$$\begin{aligned} \Psi_P - \Psi_n &= V_D + V = \Psi(-w_1) - \Psi(w_2) \\ &= -\frac{e}{2\epsilon} (N w_2^2 + P w_1^2) \end{aligned}$$

Pour les tensions inverses on a généralement $|V| \gg |V_D|$. Puisque : $P \cdot w_1 = N \cdot w_2$ on a alors :

$$\begin{aligned} w_2 &= \left[\frac{2\epsilon V}{eN(1+N/P)} \right]^{1/2} \\ w_1 &= \left[\frac{2\epsilon V}{eP(1+P/N)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

Dans le cas où $P \gg N$, on a w_1 peu différent de 0 et $w_2 = (2\epsilon V/eN)^{1/2}$

La charge d'espace est pour la zone N par exemple $Q = eNw_2$. C'est une fonction de w_2 , c'est-à-dire de V . La jonction a finalement une capacité :

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial Q}{\partial w_2} \frac{\partial w_2}{\partial V} = eN \frac{\partial w_2}{\partial V} = \frac{1}{\sqrt{2V}} \left(\frac{eN\epsilon}{1+N/P} \right)^{1/2}$$

Dans le cas où $P \gg N$ on arrive à $C = \left(\frac{\epsilon}{2\epsilon_n \mu_n V} \right)^{1/2}$

Aux faibles tensions il faut remplacer V par $V + V_D$.

$$C = \left[\frac{\epsilon}{2\epsilon_n \mu_n (V + V_D)} \right]^{1/2}$$

D. EFFETS PARASITES .

Recombinaison - Génération

Dans la détermination du courant de saturation d'une jonction P-N polarisée dans le sens inverse, nous avons tenu compte des processus de génération et de recombinaison des porteurs minoritaires créés par agitation thermique dans les régions P et N mais pas dans la zone de transition. Dans ces trois cas il faut en tenir compte.

Si U est le taux de génération de ces porteurs, c'est-à-dire le nombre créé par unité de volume et par unité de temps, le courant que l'on doit ajouter au courant normal J_s est :

$$J_{rg} = -eU\eta$$

η étant l'épaisseur de la zone de transition. Si $P \gg N$, on aura en particulier :

$$J_{rg} = -e \left(\frac{2\epsilon}{eN} \right)^{1/2} V^{1/2}$$

En supposant U constant dans toute la zone de transition, la caractéristique n'est plus saturée puisque :

$$J_{rg} = A V^{1/2}$$

Avalanche

Pour les fortes tensions inverses le courant augmente brutalement. Ce phénomène est dû à l'effet Zener si le semi-conducteur est de résistivité inférieure à 1 ohm-cm, à l'effet d'avalanche si la résistivité est supérieure. Dans le premier cas la tension de rupture est liée à ρ par la relation : ($P \gg N$)

$$V = 112,5 \rho_n \quad (\text{pour le germanium})$$

Courants de fuites

Par suite de défauts superficiels il peut se produire localement des champs électriques élevés et une ionisation de l'air ambiant. Il y a alors passage du courant par contournement du semi-conducteur.

L'adsorption par la surface, de vapeur d'eau ou d'autres gaz, modifie sa résistivité, et, parfois son type. la jonction est alors court-circuitée par les bords.

2. LE PROBLEME DES CONTACTS .

Nous voulons réaliser la structure P-N définie en

1. La **jonction** est obtenue par le dépôt **épitaxial** de type P sur le germe N. Il faut alors réaliser les contacts métal-semi-conducteur formant les électrodes. Les soudures effectuées pour obtenir ces contacts doivent satisfaire à deux conditions :

Qualité mécanique
Résistance négligeable

A. Qualité mécanique.

On demande avant tout à une soudure un point de fusion nettement inférieur à celui des pièces à unir. Le métal en fusion une fois solidifié, doit présenter une résistance mécanique suffisante et un bon étirement à la traction pour éviter la rupture. Cet alliage doit mouiller également facilement les pièces découpées et former avec elles au moins dans une mince couche de passage, un alliage qui assure la liaison par continuité structurale.

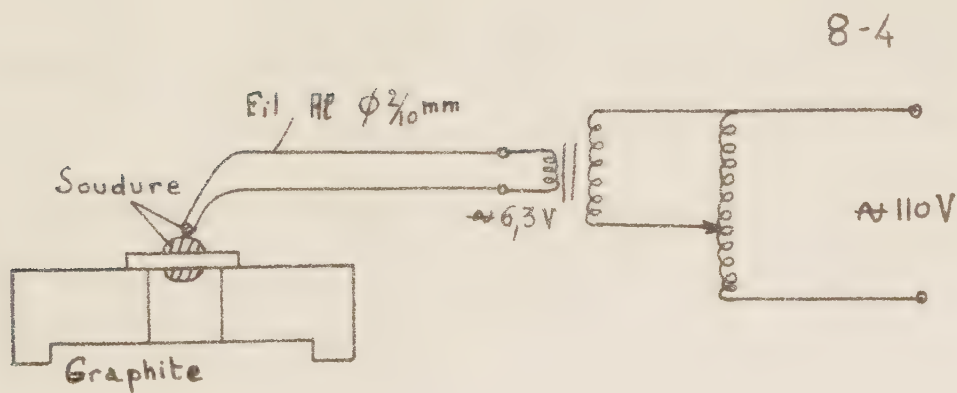
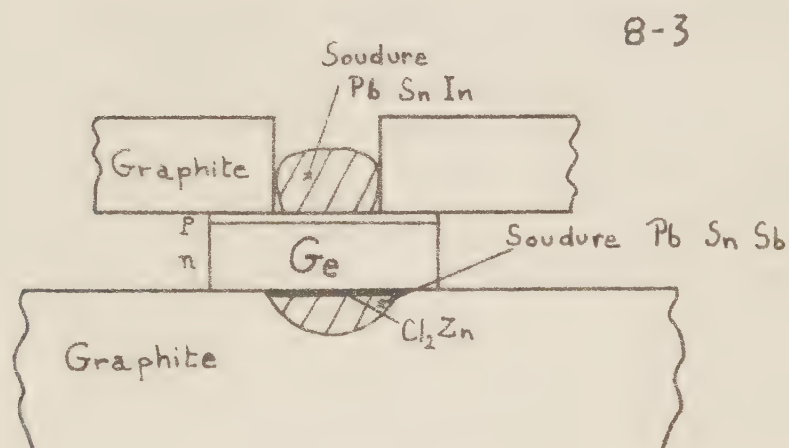
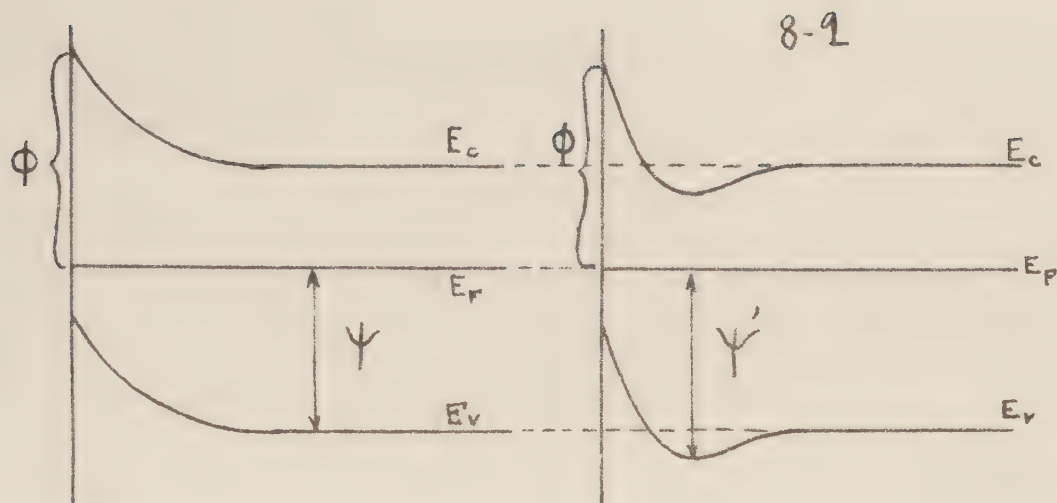
Le plomb et l'étain purs mouillent mal. Leurs alliages présentent aussi cet inconvénient. On a alors recours à un mouillant (flux) essentiellement composé de $\text{Cl}_2 \text{ Zn}$. On peut encore améliorer le caractère mouillant d'une soudure en y incorporant de l'Indium ou de l'argent.

B. Caractère ohmique

Considérons un métal au contact d'un semi-conducteur type N. Les niveaux d'énergie correspondants sont présentés sur la fig. 8-2. ϕ est le potentiel de contact et ψ la position du niveau de Fermi par rapport à E_v .

Si une faible tension directe est appliquée (de gauche à droite) on peut montrer que le rapport du courant de trous au courant d'électrons est :

$$\frac{i_p}{i_n} = C \exp. \frac{e}{kT} (\phi - \psi)$$



En augmentant ψ on diminue le courant de trou et la résistance du contact. La caractéristique courant-tension est alors à peu près ohmique. En dopant fortement le semi-conducteur à la surface ce résultat peut être obtenu.

Pour réduire l'influence de l'injection des porteurs minoritaires (trous ici) on peut aussi faire en sorte que leur durée de vie soit si brève qu'ils se recombinaient dans le semi-conducteur dès qu'ils ont quitté le métal. Un fort dopage provoque une diminution de la durée de vie en raison des imperfections créées. En définitive on obtient ainsi des contacts non redresseurs peu résistants.

C. Application.

Pour réaliser un contact sur le support de type N on est amené à utiliser le mélange plomb-étain auquel on ajoute une impureté donatrice susceptible de diffuser pendant l'opération et de réaliser le contact $M-n^+-n^-$ requis. Une soudure plomb, étain, antimoine, ayant la composition pondérale 63, 35, 2, a à peu près le même point de fusion que la soudure ordinaire et donne satisfaction. Ce mélange risquant de ne pas mouiller parfaitement, on utilise le flux déjà cité. Le $Cl_2 Zn$ décape et attaque légèrement le semi-conducteur ; le support N étant épais dans notre cas, ce n'est pas gênant.

Par contre cette méthode ne pourrait être retenue pour le dépôt P assez mince. Heureusement l'impureté acceptrice à utiliser, l'indium, rend la soudure mouillante, et, un mélange : Pb 40, Sn 40, In 20, en poids convient parfaitement.

D. Profondeur de diffusion des impuretés pendant la soudure.

Dans le germanium à $800^\circ C$ la constante de diffusion des donneurs est voisine de 10^{-11} (MKSA). On a :

$$D = D_0 \exp - \frac{E}{kT}$$

avec E voisin de 2,5 eV. La soudure s'effectue dans les conditions suivantes : durée 100 à 200 secondes à $600^\circ K$. Soit Q la densité superficielle de l'impureté. La concentration à la profondeur x au bout d'un temps t est :

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp \frac{-x^2}{4 D t}$$

Or $D_{300^\circ C} = D_{800^\circ C} \text{EXP. } -20$. Si on calcule la profondeur à laquelle

$C = 10^{-8} \text{ C}$, on trouve $x = 0,1$ micron, donc, une profondeur bien inférieure à l'épaisseur des dépôts et des germes.

Nous avons effectué des essais sur des plaquettes de germanium n de 2 ohms-cm analogues à celles que nous utilisons pour fabriquer les diodes. Pour une surface de $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ la résistance des contacts est de l'ordre de un dixième d'ohm.

3. TECHNOLOGIE

L'obtention d'une diode épitaxiale nécessite les traitements successifs suivants :

A. Polissage.

B. Découpage.

On part de rondelles de germanium d'épaisseur moyenne 300 microns obtenues par tronçonnage d'un lingot monocristallin à la meule diamantée. Ces rondelles sont découpées aux dimensions du creuset de graphite avec une machine à usiner ultrasonique ou avec une machine à jet abrasif. Nous avons utilisé l'appareil S.S. White de ce dernier type qui permet de découper en deux morceaux une rondelle de 20 mm de diamètre en quelques secondes.

C. Décapage.

On utilise le CP4 suivi d'un rinçage prolongé à l'eau désionisée. Les traces d'eau restant après séchage doivent être éliminées pour éviter de modifier l'état de surface. On rince dans l'alcool isopropylique. Ce solvant étant polaire risque lui aussi de modifier le résultat des mesures (résistivité, durée de vie). On l'élimine par rinçage de l'échantillon séché après son passage à l'alcool, dans du tétrachlorure de carbone. (Ce dernier solvant ne dissout pas l'eau ce qui explique cette suite d'opérations). On mesure alors les résistivités et éventuellement les durées de vie. Les rondelles sont de type N de résistivité comprise entre 1 et 10 ohms-cm.

D.

Obtention d'un dépôt P avec le mélange déjà cité : plomb 50, indium 50, en poids. Ce mélange laisse un dépôt propre et lisse.

E. Découpage.

On découpe le support et son dépôt en carrés de 4 mm sur 4 mm au jet abrasif. Le support et le dépôt sont nettoyés par un léger décapage au CP4 suivi d'un rinçage à l'eau désionisée.

F. Etamage du germanium.

Le germanium est maintenu dans un dispositif en

graphite représenté sur la fig. 8-3. Les soudures sont mises en position par les trous creusés dans le graphite. On porte le tout à 450°C pendant deux minutes sous argon.

G. Pose des électrodes.

Les amenées de courant sont réalisées par les deux brins d'un fil fin d'aluminium. On utilise le fil lui-même comme micro-fer à souder pré-étamé. On peut l'amener sur les gouttes d'étamage de façon précise grâce à un micro-manipulateur. On élève sa température par passage du courant. On réalise ainsi le contact fil-soudure sans élever de façon notable la température de la diode. Il est alors facile de protéger le fil et la soudure en les enrobant avec une solution pâteuse de polythène dans le toluène. On peut ensuite plonger la diode dans le CP4 sans attaquer le fil et la soudure.

H. Traitement final.

Le décapage au CP4 a pour but d'éliminer le plus possible les imperfections sur le pourtour de la jonction pour réduire les courants inverses parasites. Suit un rinçage et la suite d'opérations décrites en C, destinée à éliminer toute trace d'humidité.

I. Montage.

La diode est alors terminée, et, elle est montée sur embase T O 5 normalisée. Les diodes doivent être conservées sous vide pour conserver un faible courant inverse. Un enrobage de résines Epoxy donne aussi de bons résultats. Si les mesures sont faites immédiatement on peut conserver les diodes dans l'air ambiant quelques heures.

REMARQUES

Si l'on veut étudier le courant inverse de la diode et non les courants de fuite, il faut choisir la géométrie de façon à les diminuer, ou, ce qui revient au même, augmenter le courant de saturation. On y parvient en augmentant la surface de la jonction. En effet le courant de saturation est proportionnel à cette surface S , alors que les courants de fuites sont proportionnels au périmètre de la jonction soit $S^{1/2}$. Les conditions sont d'ailleurs plus favorables avec le germanium qu'avec le silicium, les courants de saturation étant beaucoup plus élevés (de l'ordre de 10^{-4} A/cm² au lieu de 10^{-9}).

Nos diodes ont les dimensions moyennes suivantes :
Zone N : épaisseur 300 microns, $\rho = 2$ ohms-cm
Zone P : épaisseur 60 microns, $\rho = 8.10^{-3}$ ohms-cm

Longueur et largeur : 4 mm
Diamètre des soudures : 3 mm
Surface des soudures : 9 - 10 mm²

Ce qui correspond, en prenant $\tau_p = 1$ microseconde, à un courant de saturation de 50 microampères.

4. MESURES.

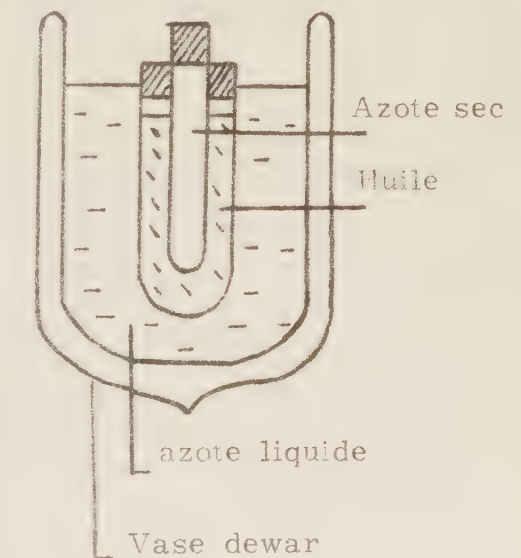
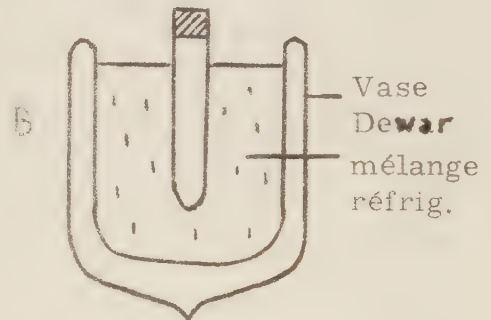
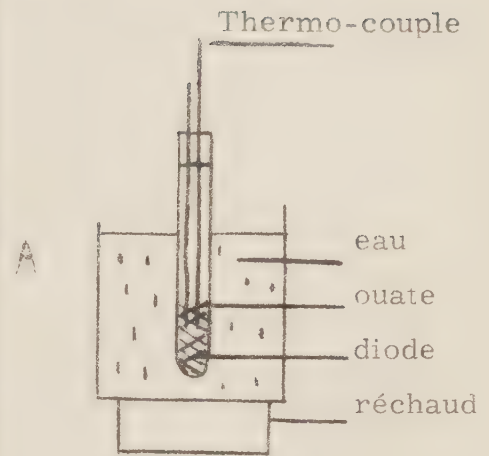
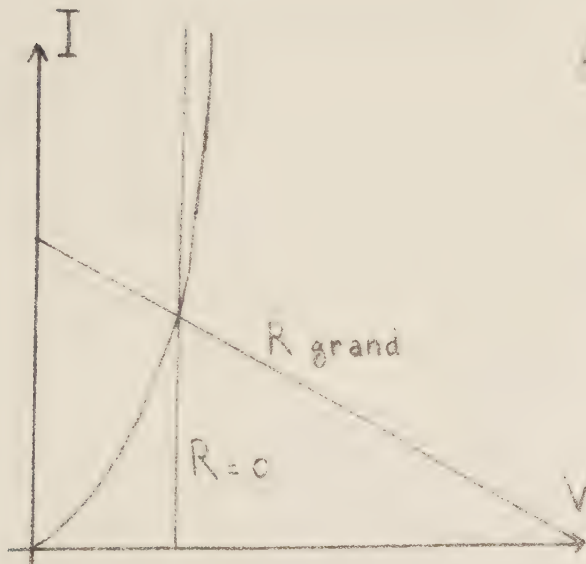
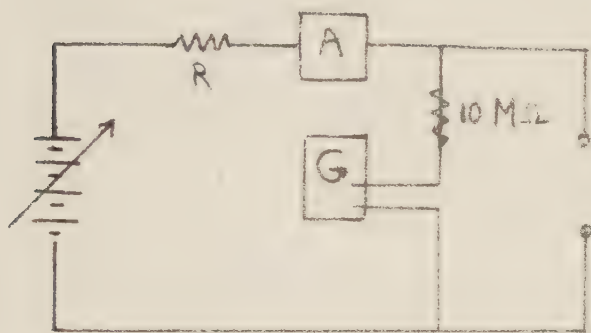
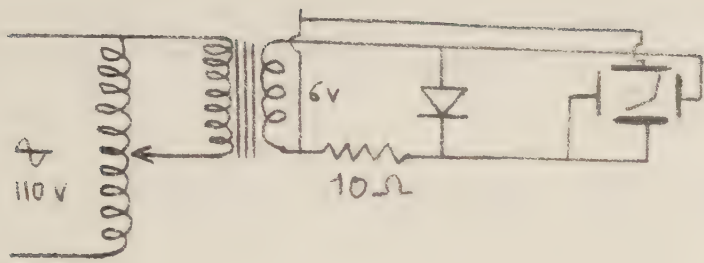
A. RELEVÉ DES CARACTERISTIQUES.

Les diodes terminées sont rapidement contrôlées à l'oscilloscope au moyen du montage suivant (fig. 8-5). La tension est appliquée aux plaques de déviation horizontale ; la tension obtenue aux bornes de la résistance de 10 ohms, proportionnelle au courant, est appliquée aux plaques de déviation verticale.

Le relevé point par point se fait avec le dispositif de la fig. 8-6. Il comprend une alimentation stabilisée de tension réglable de 150 à 350 volts et des résistances de fortes valeurs ohmiques en série, commutables (de 20 Mohms à 2700 OHMS). La résistance de l'ampèremètre ou du microampèremètre est alors négligeable. La tension aux bornes de la diode est prise avec un galvanomètre très sensible en série avec une grande résistance ; la consommation est réduite, et on ne fait pas d'erreur sur la mesure du courant. Nous avons utilisé un galvanomètre Séfram TL5 de sensibilité 10^{-9} A/MM. En série avec 10 megohms, sa consommation pour mesurer un volt par exemple est de 10^{-7} A. On a vu que le courant inverse est de l'ordre de 10^{-5} A. Pour les faibles courants on utilise un galvanomètre plus sensible (10^{-11} A/mm) ou le montage amont.

Ce système de polarisation est en fait un générateur de courant constant (grande impédance interne). On ne risque pas ainsi de détruire la diode par passage d'un courant trop intense (courant direct, avalanche), comme le montrent les droites de charge de la fig. 8-7. Une polarisation à tension imposée (droite verticale) donne une variation très importante du courant pour une faible variation de tension ou de résistance. Une polarisation à courant imposé (droite inclinée) ne présente pas cet inconvénient. On évite de plus "l'emballement thermique".

En effet, la puissance dissipée dans la diode peut être assez importante, surtout en polarisation inverse (par exemple 2 mA pour 50 v font 0,1 W). La température de la diode augmente ; sa résistance diminue. A tension constante, cela se traduit par une augmentation de courant et le phénomène se poursuit jusqu'à destruction.



A courant constant cela se traduit par une chute de tension aux bornes la puissance dissipée diminue donc et le montage se stabilise automatiquement.

B. ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

L'étude de la variation du courant inverse, et, de la modification de la caractéristique inverse se fait avec des dispositifs différents selon le domaine de température. Dans la gamme température ambiante, + 100°C, le dispositif de la fig. 8-8A convient parfaitement. Le thermo-couple est un chromel-alumel Thermocoax. Dans la gamme ambiante, - 10°C, le tube contenant la diode est plongé dans un vase Dewar rempli d'un mélange eau-glace-sel (8-8B) Pour étudier les températures inférieures, nous avons recours au montage de la fig. 8-8C. Le tube contenant la diode est rempli d'azote sec pour éviter la condensation. Il est plongé dans un tube plein d'huile Rhodorsil destiné à éviter les échanges thermiques brutaux. L'ensemble est plongé dans un Dewar rempli d'azote liquide. En le plongeant plus ou moins on règle la température limite atteinte par la diode.

C. MESURE DES CAPACITES.

INFLUENCE DE LA FREQUENCE.

C1. principe.

Comme nous l'avons montré en 1, la diode possède une capacité qui peut être importante. Pour le germanium, on a :

$$C = 14000 (V \rho_m)^{-1/2} \text{ pF/cm}^2$$

Avec les valeurs moyennes données précédemment, C est de l'ordre de 1 000 pF pour 1 volt. Cette capacité est court-circuitée par une faible résistance en polarisation directe ; son effet est négligeable. Ce n'est pas le cas en inverse où la résistance équivalente de la jonction est importante. Le schéma équivalent est donc un dipole R C, série ou parallèle. (on passe facilement d'une représentation série à une représentation parallèle). Les éléments de ce dipole dépendent de la tension,

de la fréquence et de la température. Nous les avons déterminés par les méthodes de mesures classiques : Q mètre, pont d'impédance.

Il ne faut pas que le circuit de polarisation perturbe le circuit de mesure. Celui-ci sera donc protégé par une capacité C' . L'impédance interne de la source de polarisation doit être élevée car elle est en parallèle sur la diode. C'est une raison supplémentaire pour justifier le choix que nous avons fait précédemment : alimentation à courant imposé.

C 2. Influence du condensateur d'arrêt.

Le condensateur C' est en série avec la diode. On mesure les caractéristiques du dipôle AM dont on détermine les éléments R et C . Nous choisissons la représentation parallèle plus commode. Ces éléments ne sont pas forcément ceux de la diode puisqu'on a en plus C' et ses pertes R' . En écrivant que les deux dipôles A M sont équivalents (fig. 8-9), on trouve sans difficulté que :

$$R_x = \frac{(R-R')^2 + \omega^2 R'^2 R^2 (C-C')^2}{R-R' + \omega^2 R R' (R' C'^2 + R C^2)}$$

$$C_x = \frac{R^2 C - R'^2 C' + R^2 R'^2 (C'-C)^2}{(R-R')^2 + \omega^2 (C'-C)^2 R^2 R'^2}$$

Si $C' > 10 C$, en posant $Q' = R' C' \omega$ ($Q' \gg 1$)

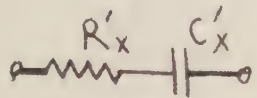
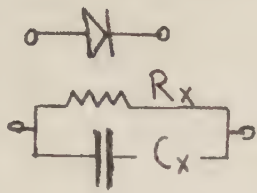
$$R_x = R \frac{Q'^2 + (1 - \frac{R'}{R})^2}{Q'^2 + (1 - \frac{R'}{R})}$$

$$C_x = C \frac{1 + R'^2 C'^2 \omega^2}{(1 - \frac{R'}{R})^2 + R'^2 C'^2 \omega^2}$$

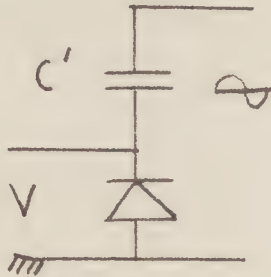
$$C_x = C \frac{1}{1 + (1 - \frac{R'}{R})^2 \frac{1}{Q'^2}}$$

Avec $R' \gg R$, on a sensiblement : $C_x = C$ $R_x = R$

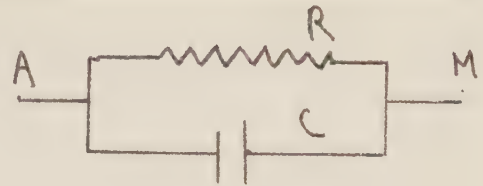
C' sera donc choisi de forte valeur, avec le minimum de pertes. Une capacité au mica de 10 nF convient à tous les cas. Nous avons utilisé aussi une capacité de 10 nF au Mylar dont les pertes sont aussi faibles que celles des capacités au mica.



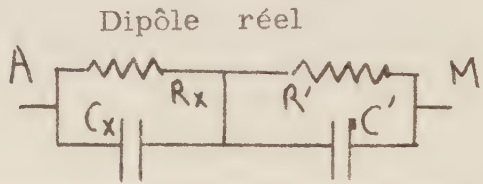
diode
schémas
équivalents



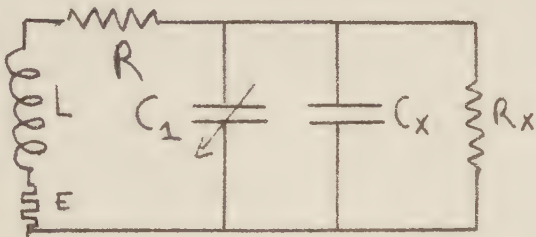
circuit de
polarisation



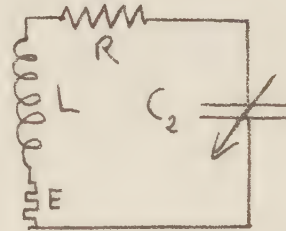
Dipôle mesuré



Dipôle réel

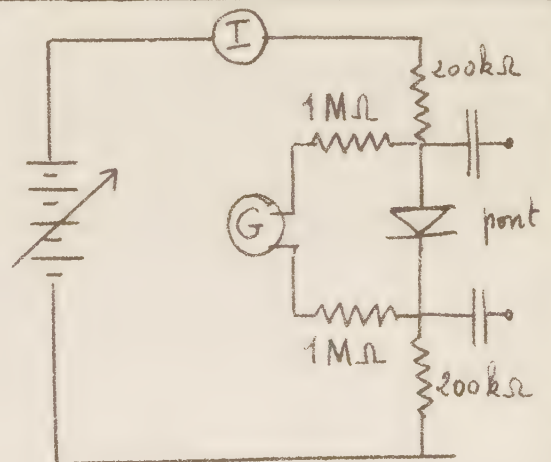
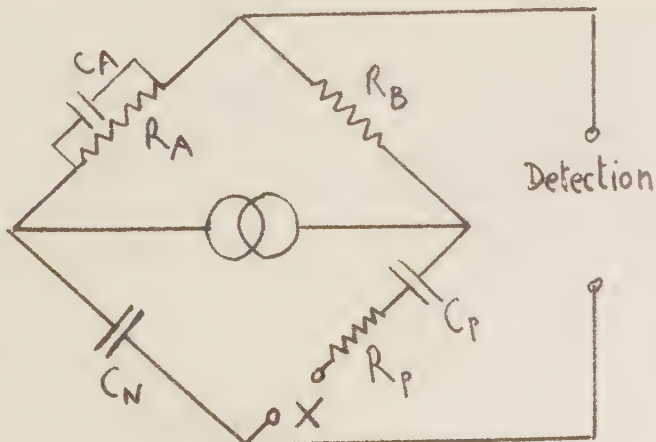
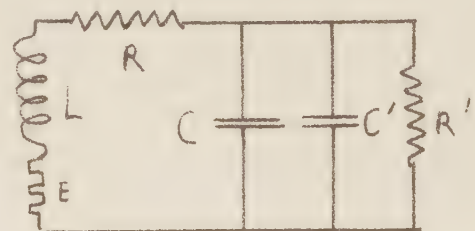
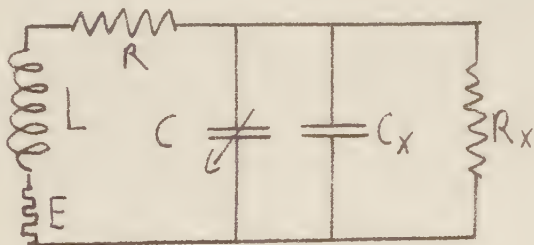


Première mesure au Q mètre



Seconde mesure

schémas équivalents



Q.-mètre .

On sait que le Q mètre est essentiellement constitué par un circuit L C dont on peut mesurer le coefficient de surtension. Les impédances à étudier peuvent être placées soit en parallèle sur le condensateur variable (C.V.) du circuit oscillant, soit en série. Dans notre cas, le montage série n'est pas utilisable, car le circuit de polarisation perturbe trop le circuit oscillant, aucun point n'étant à la masse du Q mètre. Dans le circuit parallèle, il est indiqué de procéder par différence de façon à éliminer l'influence des connexions. Une première mesure donne :

$$L(C_1 + C_x) \omega^2 = 1$$

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{R}{\omega L} + \frac{1}{R_x(C_1 + C_x) \omega} + \alpha$$

α correspondant aux influences parasites ; une seconde mesure donne :

$$LC_2 \omega^2 = 1$$

$$\frac{1}{Q_2} = \frac{R}{\omega L} + \alpha$$

$$\text{D'où : } C_x = C_2 - C_1$$

$$R_x = \frac{Q_1 Q_2}{Q_2 - Q_1} \frac{1}{C_2 \omega}$$

Ce montage ne peut pas s'appliquer directement aux capacités dépassant la valeur maxima du C.V., soit 500 pF avec le Q mètre Férisol type-M 303. Soit C_x la capacité à étudier, les valeurs extrêmes du C.V. sont 30 et 520 pF. Il faut compléter le C.V. par une capacité de qualité comparable, de valeur comprise entre $C_1 = 520$ pF et $C_x = 30$ pF. On a choisi un condensateur à air double cage de 2 fois 270 pF.

C 4. Mesure au pont.

Nous avons utilisé le pont Général radio type 916 AL susceptible de fonctionner jusqu'à 5 Mhz. Le circuit de polarisation n'est pas différent en principe du précédent. Pratiquement c'est un circuit symétrique qui nous a permis les meilleurs mesures (fig. 8-9). On procède en deux étapes. On court-circuite d'abord l'impédance inconnue $X = R + jX_x$. La condition d'équilibre du pont s'écrit alors :

$$R_p = R_B \frac{CA_1}{C_N}$$

$$\frac{1}{j\omega C_{p1}} = \frac{R_B}{R_A} \frac{1}{j\omega C_N}$$

Quand le court-circuit est ôté, l'équilibre du pont est tel que :

$$R_p + R_x = R_B \frac{CA_2}{C_N}$$

$$jX_x + \frac{1}{j\omega C_{p2}} = \frac{R_B}{R_A} \frac{1}{j\omega C_N}$$

On en tire :

$$R_x = \frac{R_B}{C_N} (CA_2 - CA_1)$$

$$X_x = \left(\frac{1}{C_{p2}} - \frac{1}{C_{p1}} \right) \frac{1}{\omega}$$

Le pont donne immédiatement les valeurs de R_x et de X_x . Le récepteur doit avoir une sensibilité de l'ordre de 1 à 10 microvolts si l'on ne veut pas utiliser une tension d'entrée importante. Nous avons utilisé un récepteur super-hétérodyne. Le signal H.F. d'injection est fourni par un générateur Métrix type 931. Il est modulé en amplitude à 1 khz. Après détection dans un récepteur, le signal basse fréquence de modulation est reçu sur un oscillographe qui sert d'appareil de zéro. La sensibilité et la sélectivité de ce montage sont excellentes.

C 5. Résultats.

Nous avons trouvé les mêmes valeurs de capacité et d'admittance en étudiant nos diodes au pont et au C.-mètre. Les mesures courantes de capacité en fonction de la tension de polarisation et de la fréquence sont faites au C. mètre. L'utilisation du pont conduit cependant à des calculs moins longs qu'avec le C. mètre ; aussi est-ce surtout avec lui que nous avons déterminé les admittances. Les études en fonction de la température et de la fréquence sont aussi faites au pont.

CHAPITRE 9

RESULTATS

1. CAPACITES
2. CARACTERISTIQUES
3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
4. CONCLUSIONS

Les résultats que nous présentons ici représentent le comportement de toutes les diodes que nous avons fabriquées. Les phénomènes sont particulièrement bien mis en évidence par quelques diodes et c'est sur celles-ci qu'ont porté les calculs.

1 CAPACITE

Du fait de leur réalisation, les jonctions épitaxiales doivent être abruptes. Leur capacité mesurée en polarisation inverse doit suivre la loi :

$$C = \frac{1,4 \cdot 10^4}{(\rho_n (V + V_D))^{1/2}} \quad \text{pF/cm}^2$$

relative à une jonction dissymétrique, la région N étant la moins dopée. Cette formule est bien vérifiée. Par exemple la diode D₁ obtenue dans l'indium pur a les caractéristiques suivantes :

$$\rho_n = 1,5 \text{ ohm-cm}$$

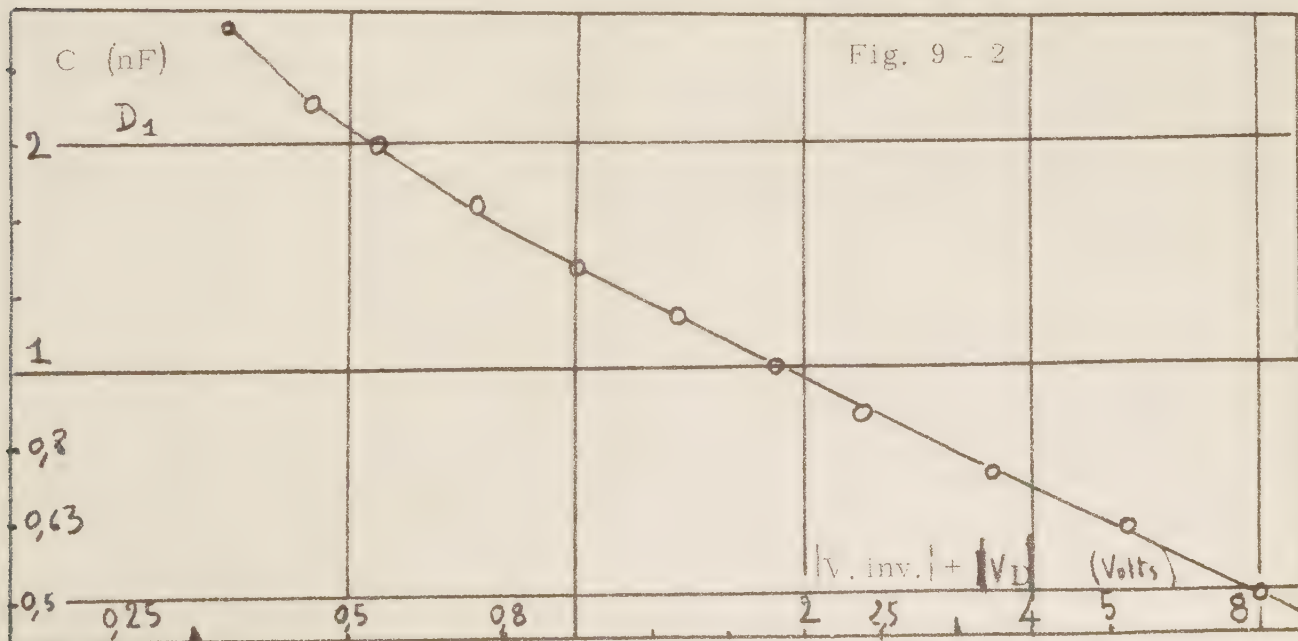
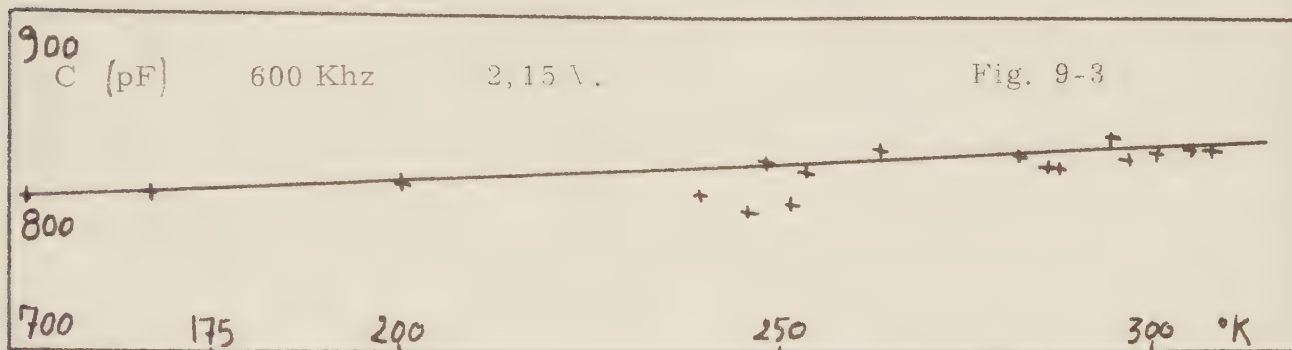
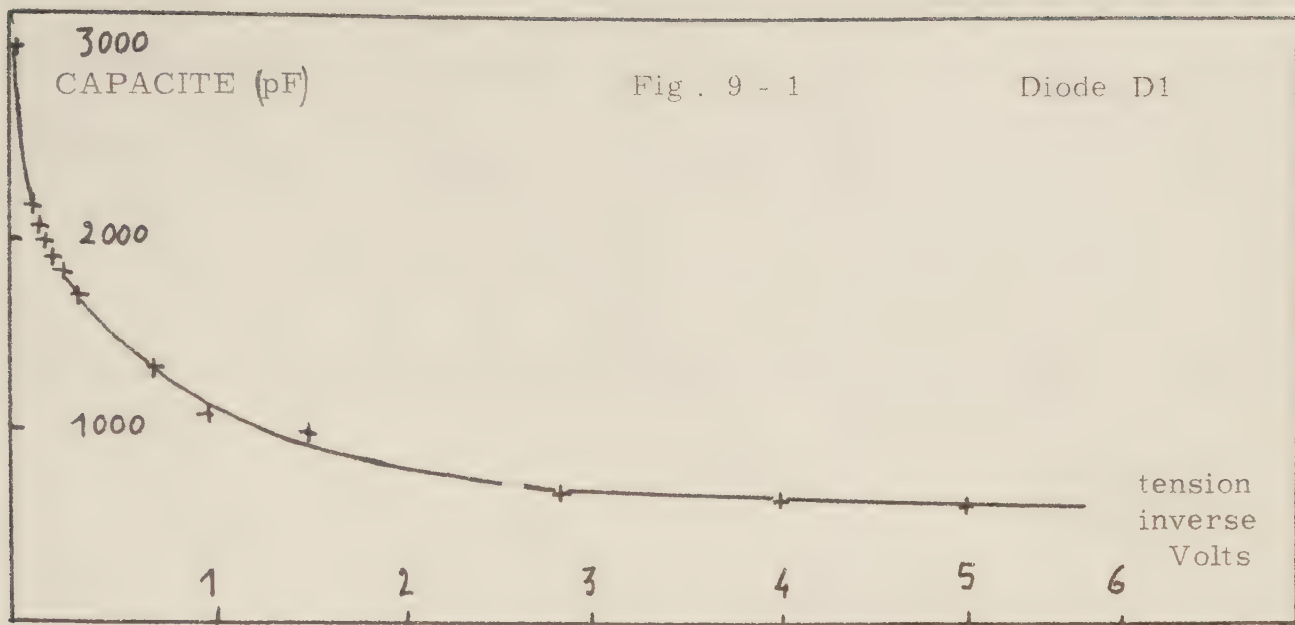
$$\rho_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ohm-cm}$$

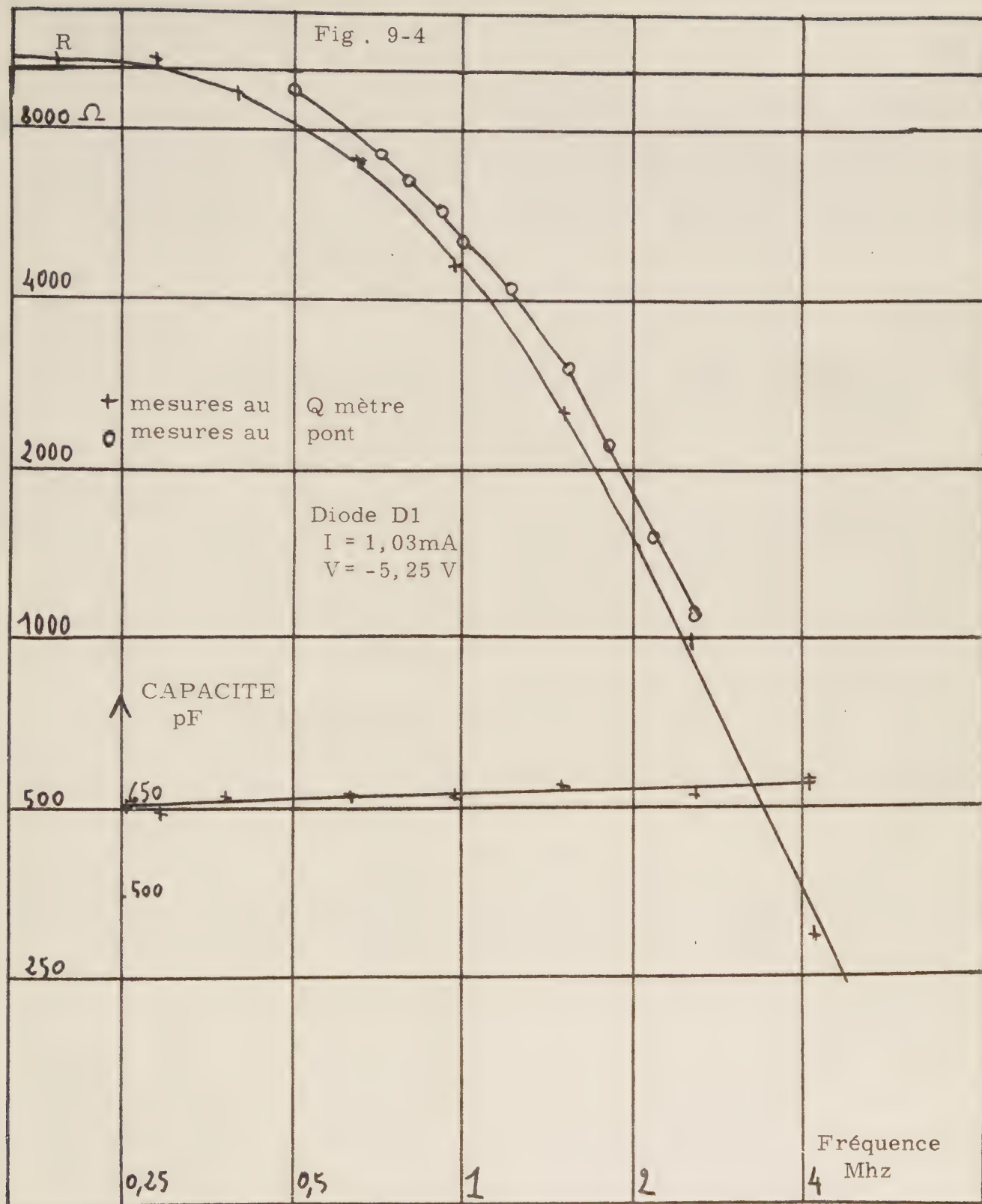
$$S = 0,12 \text{ cm}^2$$

$$V_D = 350 \text{ mV}$$

Nous avons porté sur la fig. 9-1 la capacité mesurée au Q-mètre en fonction de la tension inverse V inv. appliquée. La loi $C = f(V_{\text{inv}})$ peut être déterminée en traçant la courbe $\log. C$ en fonction de $\log. |V_{\text{inv}}| + |V_D|$ (fig. 9-2). On obtient bien une droite de pente $-\frac{1}{2}$.

L'impédance mesurée peut, ainsi qu'on l'a vu, se représenter par une résistance R en parallèle sur la capacité. Les mesures effectuées à 600 khz pour une polarisation fixe ont montré que R et C ne varient pas sensiblement avec la température (courbe 2-3) Nous avons trouvé que jusqu'à 5 Mhz les capacités ne dépendent pas de la fréquence. Nous n'avons pas pu faire les mesures au-delà car R décroît rapidement et son influence masque les effets de la capacité qui ne devient plus mesurable.





Les mesures effectuées au Q mètre et contrôlées au pont, ont mis en évidence une chute de R inversement proportionnelle au carré de la fréquence. La diode D_1 par exemple présente ce phénomène à partir de 800 khz (courbe 9-4). Ce résultat n'est pas conforme aux résultats classiques. Mesnard et Dolce (12) ont trouvé pour des contacts métal-germanium une expression de la forme :

$$\frac{1}{R} = A + (B\omega)^{\frac{1}{2}} \text{ pour } \omega\tau \gg 1$$

τ durée de vie des porteurs minoritaires dans le germanium. Dans notre cas, il semble que l'on ait une expression de la forme :

$$\frac{1}{R} = A + B(\tau\omega)^2$$

τ étant la durée de vie des porteurs minoritaires dans la zone de transition. Cette anomalie est à rapprocher des anomalies relevées sur les caractéristiques directes et inverses. Nous prouverons plus loin que ces anomalies sont dues à des centres de recombinaison présents dans la zone de transition τ pouvant alors être différent de τ_p ou τ_n .

2 CARACTERISTIQUES

D'après la loi classique, dite de diffusion, la caractéristique courant-tension d'une jonction P-N est donnée par la relation :

$$J = J_s (\exp. eV/kT - 1)$$

J ayant la valeur indiquée par la formule (8-1). On a sensiblement :
 $J_s = e^2 n_i^2 \left(\frac{D_p}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_n}{\tau_n} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N_n} \right)$ pour une jonction dissymétrique où $P \gg N$.

D'une façon générale la caractéristique directe de nos diodes s'écarte légèrement de la formule précédente. On a une loi de la forme :

$$J = J_s (\exp. eV/nkT - 1)$$

n étant compris entre 1 et 2. Nous avons tracé sur la fig. 9-5 des courbes $\log. J = f(V)$. L'asymptote de ces courbes est une droite de pente e/nkT . Pour de nombreuses diodes n est voisin de 2. C'est le cas de la diode D. Ce résultat laisse supposer que la théorie du courant de diffusion n'est plus seule valable.

Pour les densités de courant élevées la courbe s'écarte de l'asymptote. Cela est dû à la chute de tension dans les contacts et dans le matériau semi-conducteur lui-même. Pour la diode D₁ par exemple on a une chute de tension de 30 mV pour 0,1 A. soit 0,3 ohm. On retrouve bien une résistance parasite du même ordre de grandeur que celle qui a été trouvée sur les essais préliminaires de contact.

Pour les polarisations inverses, dès que V est supérieur à quelques kT / e (qui vaut 25 mV à 27°C), le courant devrait rester constant jusqu'à l'avalanche. Les courbes de la fig. 9-6 qui représentent les caractéristiques inverses avec échelles logarithmiques montrent que certaines diodes suivent effectivement cette loi : (D₁₀), que pour la majorité le courant inverse suit une loi de la forme $i = A V^n$ avec $n < 1/2 < 0$. Quelques diodes enfin suivent la loi $I = A V$. Ce sont par exemple : D₄, D₂, D₃.

L'augmentation brutale du courant inverse à partir d'une certaine tension est due ici à un effet d'avalanche (résistivité supérieure à 0,5 ohm-cm). On constate que la courbe est beaucoup moins brutale que dans les jonctions normales. De plus la relation empirique entre la tension d'avalanche et la résistivité n'est pas suivie. Pour D₁ par exemple, on pourrait s'attendre à une centaine de volts, on en trouve 18.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qu'ont obtenus les coll. (6) sur des jonctions épitaxiales au germanium obtenues par décomposition du di-iodure. Nous reproduisons fig. 9-7 une

Courant (A)

Fig. 9-5

Caractéristiques directes

10^{-1}

Pente 1

Pente 1/2

10^{-2}

10^{-3}

□ D1

+ D5

• D9

○ D10

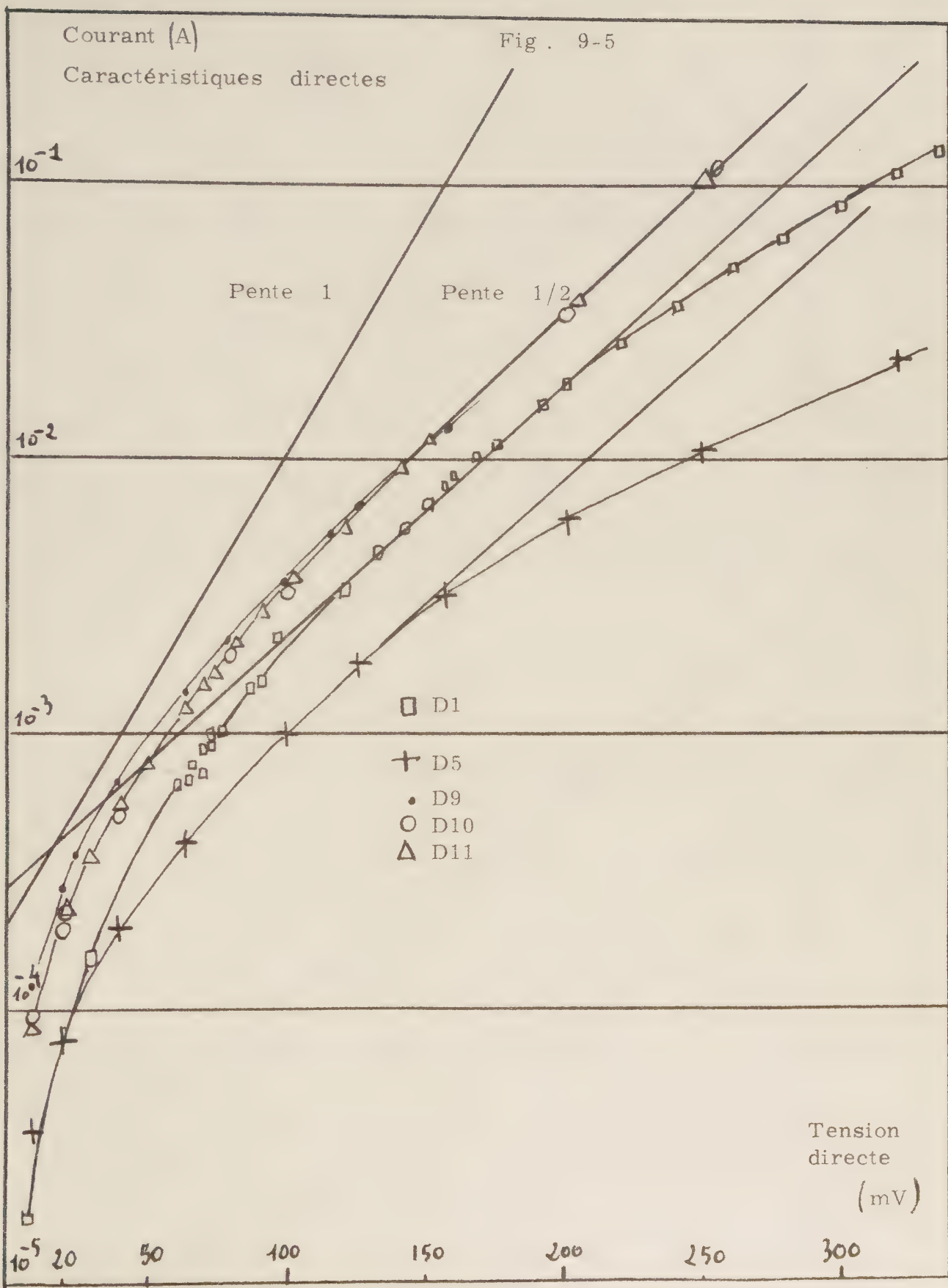
△ D11

10^{-4}

Tension
directe

(mV)

10^{-5} 20 50 100 150 200 250 300



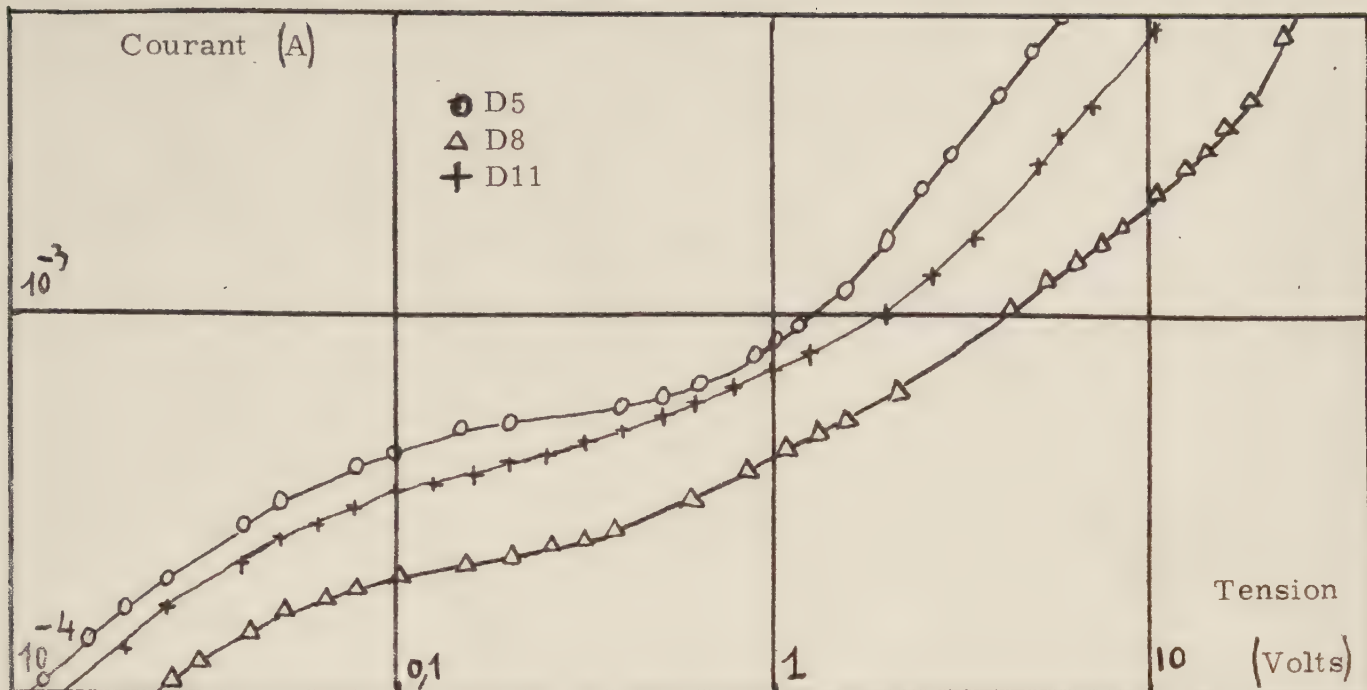
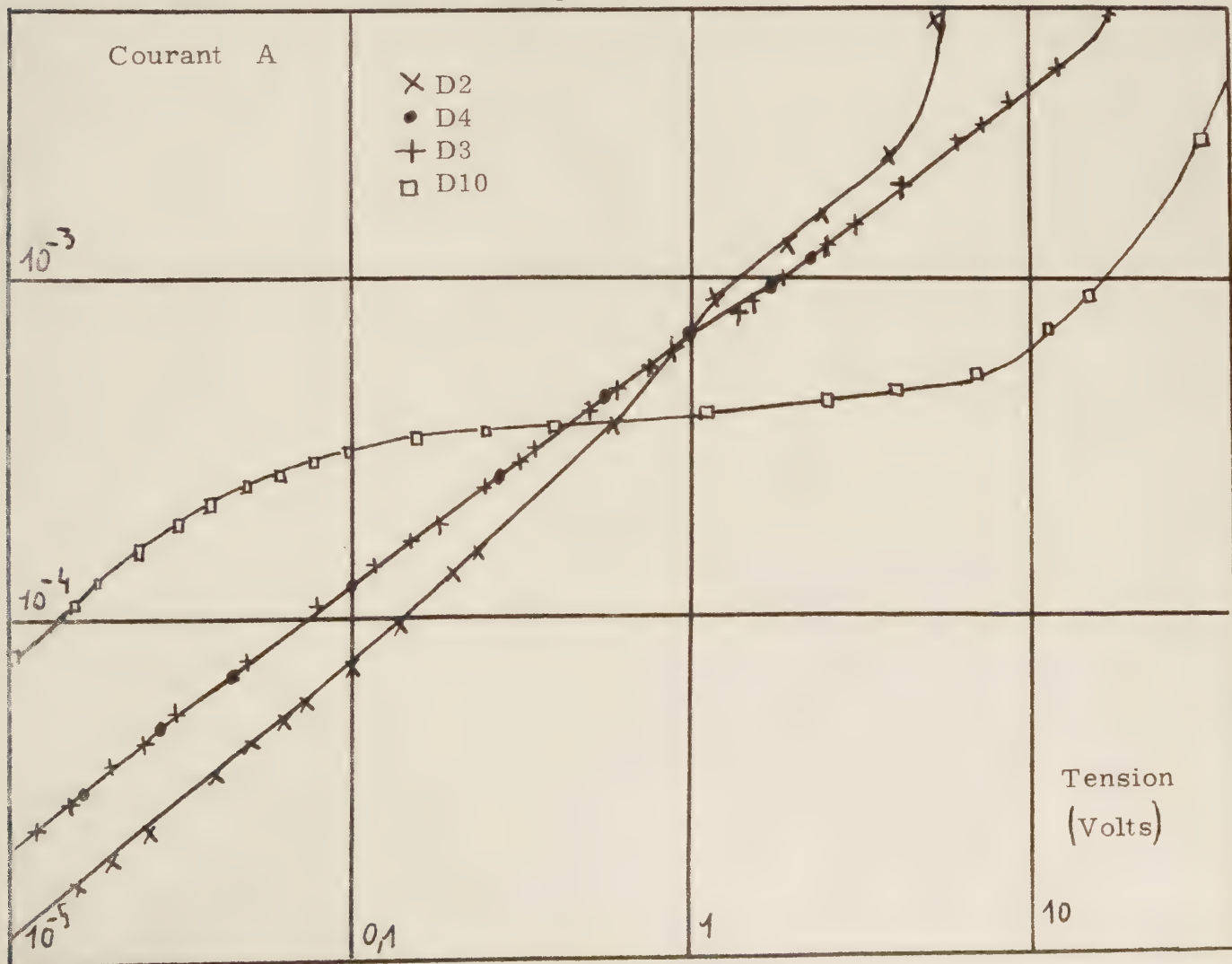


FIGURE 9-6 caractéristiques inverses



Courant inverse (A)

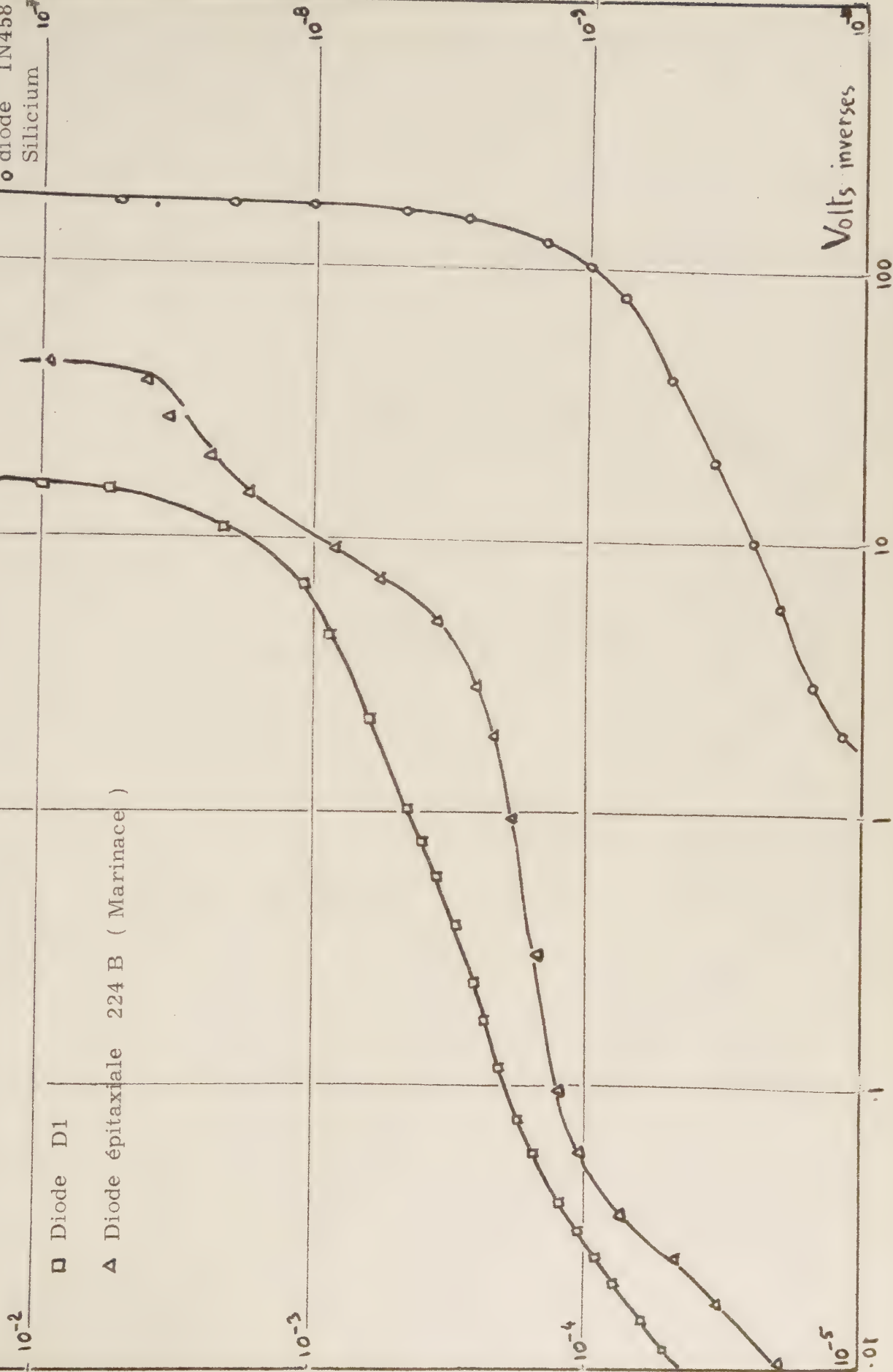
9-7

□ Diode D1

△ Diode épitaxiale 224 B (Marinace)

I inv.
diode 1N458
Silicium

Volts inverses



Courant (A)

FIGURE 2.8

Diode D10

100°C

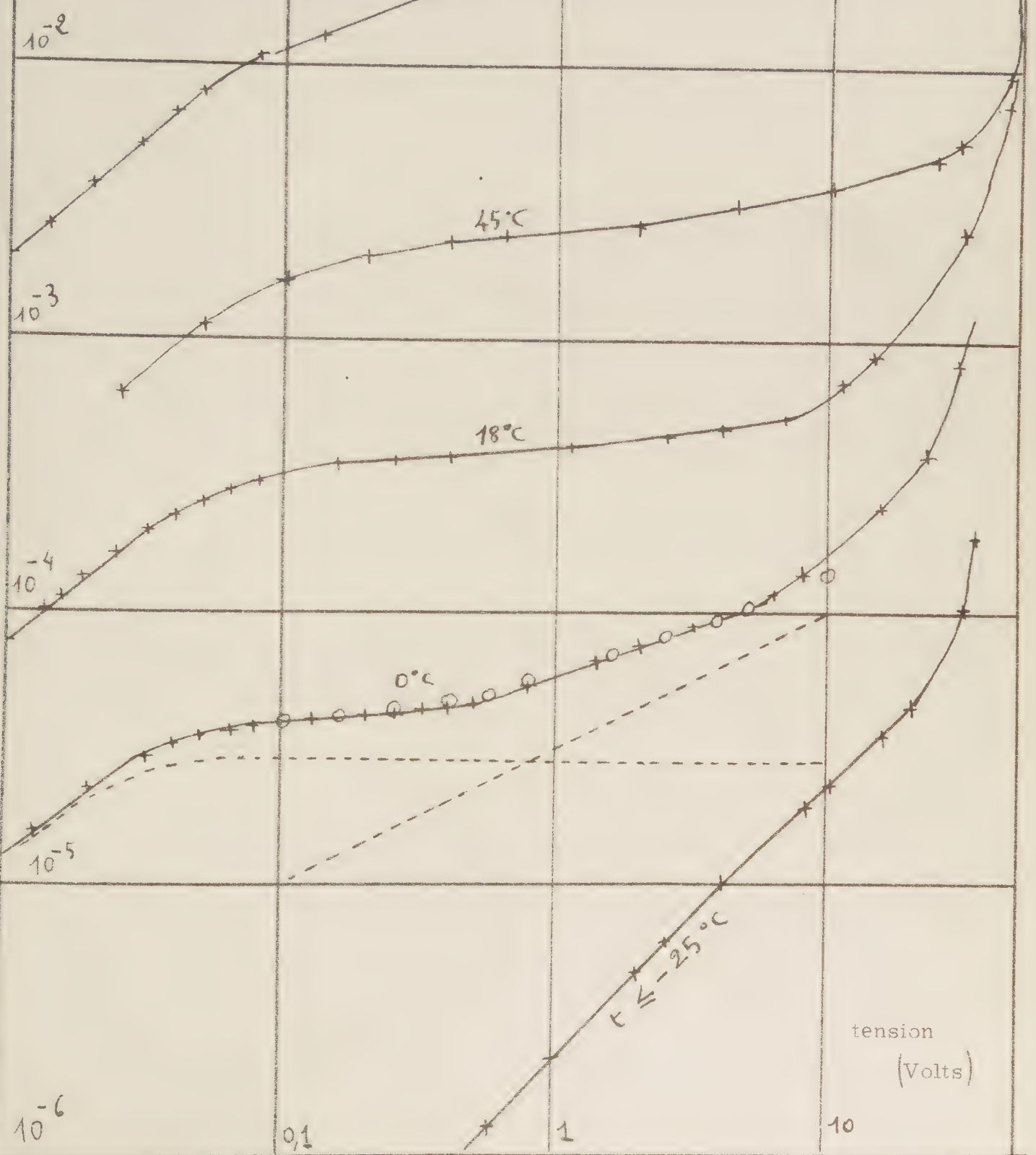
45°C

18°C

0°C

$t \leq -25^\circ\text{C}$

tension
(Volts)



caractéristique inverse présentée par cet auteur. Elle est analogue à celles que nous présentons. Marinace trouve également un exposant compris entre 1 et 2 pour les courants directs et une tension d'avalanche modifiée, le coude étant "amolli". Marinace suppose que ces anomalies sont dues à la création et à la recombinaison des porteurs dans la zone de transition. Nous montrerons d'une façon précise que dans notre cas c'est effectivement ce qui se passe.

3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

On a vu que selon les diodes les caractéristiques inverses présentent trois aspects différents. Ces diodes ont cependant été réalisées de la même façon avec des matériaux identiques. On peut donc penser que ces trois lois de variation sont dues à plusieurs phénomènes existant simultanément mais à des degrés divers. Ils dépendent de la structure cristalline car c'est le seul élément qui puisse varier de façon incontrôlée d'une diode à l'autre. On peut espérer les mettre séparément en évidence en faisant varier un seul paramètre : la température. C'est effectivement ce que nous avons trouvé ; la diode D_1 est particulièrement démonstrative. Nous avons tracé les caractéristiques inverses de cette diode à :

- 50°C -25°C 0°C 18°C 45°C 100°C fig. 9-8

Les aspects indiqués ci-dessus apparaissent successivement.

Aux basses températures le courant est sensiblement ohmique et pratiquement indépendant de la température (-50° à -25°). On doit avoir affaire à des courants de fuites passant par les bords de la jonction. La surface du germanium serait pratiquement de caractère ohmique Ceci est dû surtout à la présence de l'humidité, ainsi que nous l'avons déjà signalé.

Vers 0° C, une zone à pente légèrement inférieure à $1/2$ apparaît. Cette caractéristique est la somme du courant normal de saturation J_s (exp. $eV/kT - 1$) et d'un courant $I = A V^{1/2}$. Nous avons tracé ces deux courants en pointillé. Les 3 correspondent à la somme de ces deux contributions. L'ajustement avec la caractéristique est excellent.

A la température ambiante on tend vers le courant normal J_s . Aux températures supérieures à 50°C des modifications apparaissent, mais ceci est normal car la concentration des porteurs minoritaires devient élevée. La théorie simple de diffusion qui conduit à l'expression antérieure de J_s doit être modifiée.

Nous avons noté la logarithme du courant inverse en fonction de la température à tension de polarisation constante. On voit apparaître trois zones correspondant aux phénomènes cités. La figure 9-9 est relative à D_1 . D'après ce que nous avons dit plus haut, la zone supérieure correspond au courant J_s de la théorie classique. On a :

$$J_s = q n_i^2 \rho_n \mu_n \sqrt{\frac{D_r}{\tau_p}} = q n_i^2 \frac{D_p}{N L_p}$$

Or n_i^2 varie avec la température absolue T comme $CT^3 e_{\frac{E_C - E_V}{kT}}$
 $E_C - E_V$ représentant la largeur de la bande interdite.

La variation de J_s est donc pratiquement celle de l'exponentielle. Nous avons reporté les points correspondant à cette zone sur le graphique 9-10 représentant $\log. J_s$ en fonction de $1/T$ pour D_1 et D_{10} . On voit que les pentes sont les mêmes. Cette pente est $(E_C - E_V)/k$ et sa mesure permet de calculer $E_C - E_V$. Nous avons trouvé :

$$E_C - E_V = 0,70 \pm 0,03 \text{ eV}$$

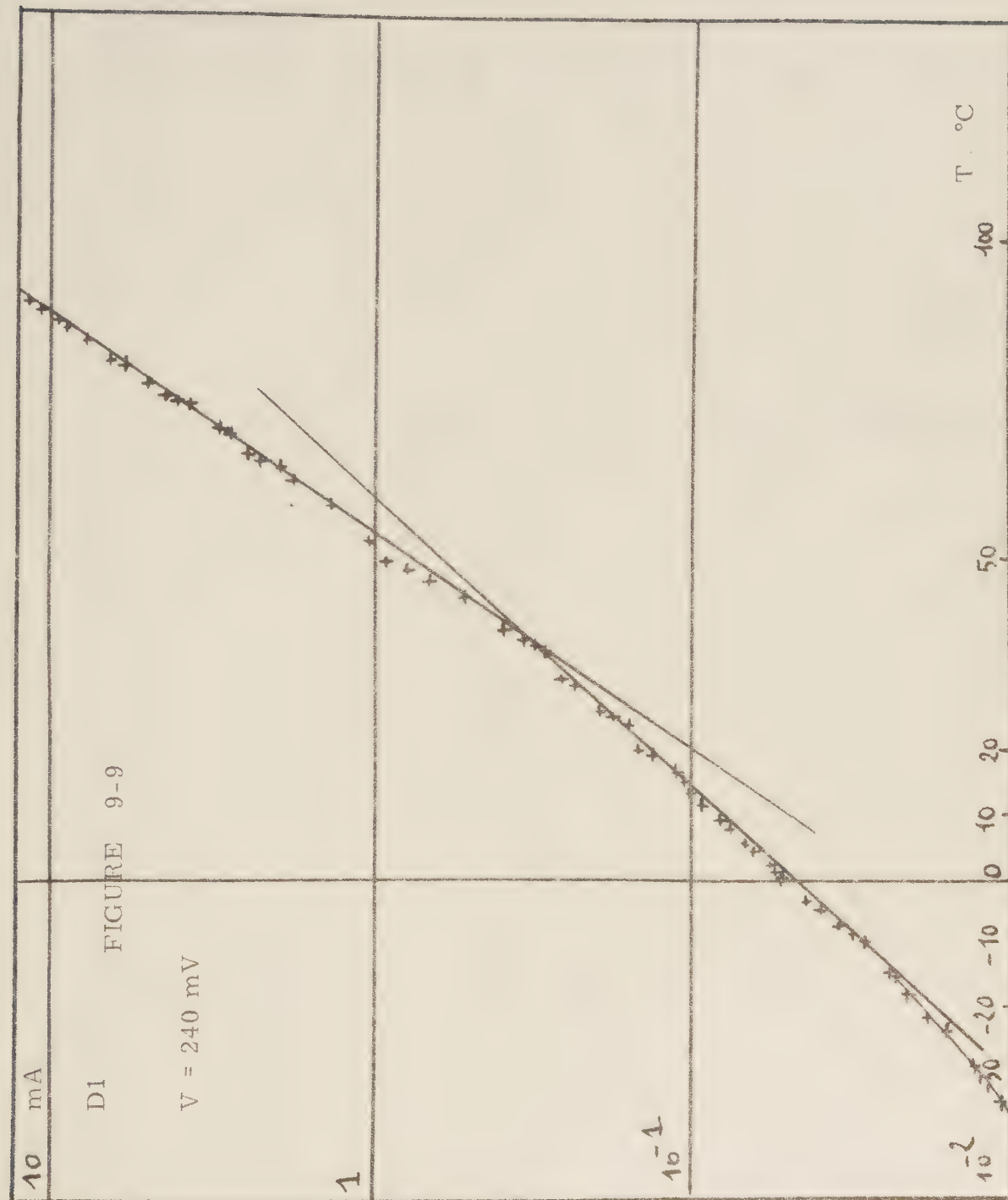
C'est bien la valeur normale pour le germanium.

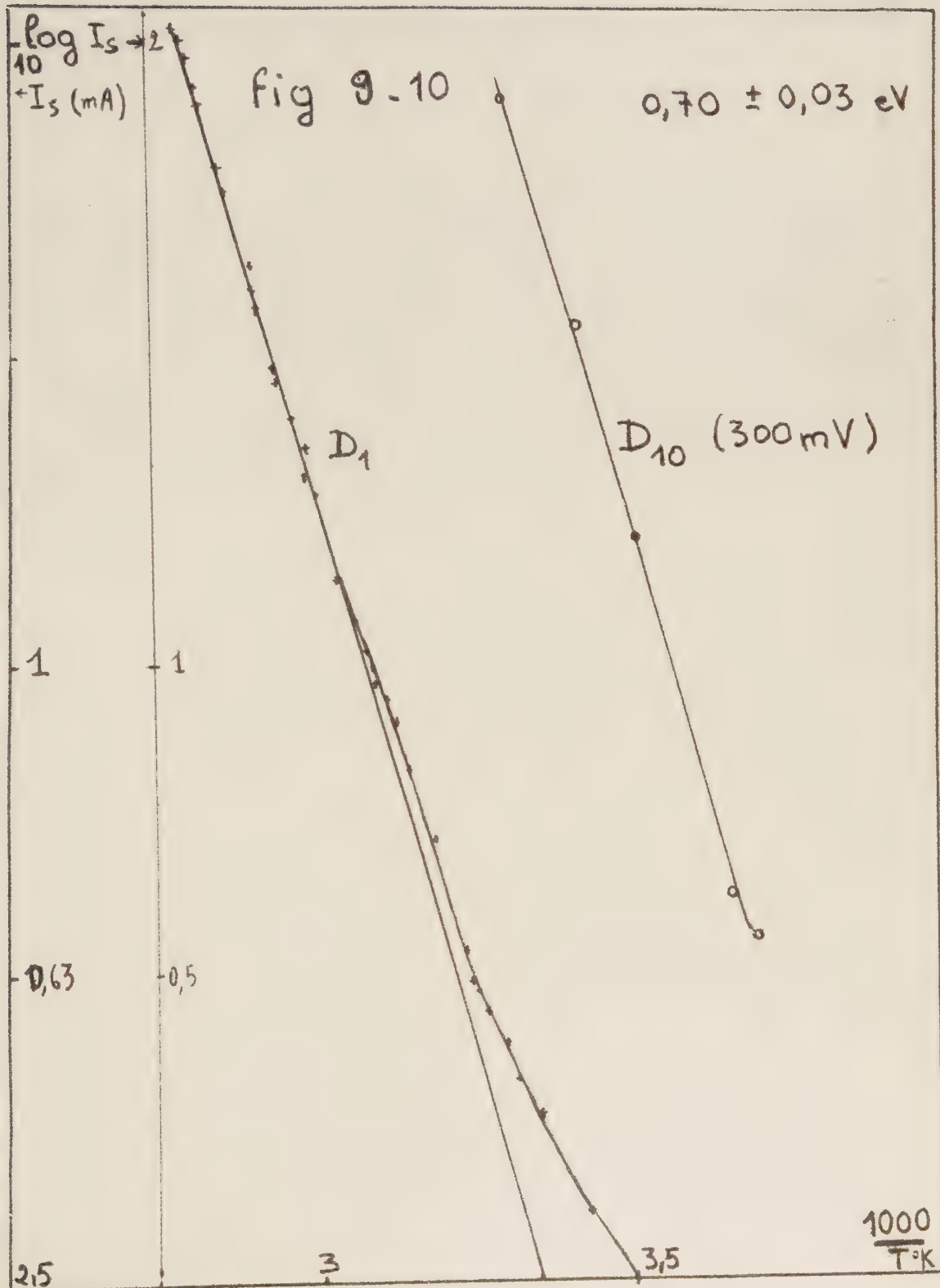
4. CONCLUSIONS

Indépendamment des courants de fuites, nous avons affaire à deux phénomènes distincts :

- Le courant normal de diffusion ;

- Un courant supplémentaire, variant moins vite que le premier avec la température. On a vu au chapitre 7 que la recombinaison et la création des porteurs dans la barrière de potentiel conduisent à un courant inverse en $V^{1/2}$. Ce courant est normalement très faible puisque l'épaisseur de la barrière est faible. Il y a deux cas où on peut le mettre en évidence. Lorsque le courant de diffusion est naturellement très faible. C'est le cas du Silicium, étudié par Sah Hoyce et Shockley (13), et récemment par Bazin et par Dumas (14-15). En raison de la largeur de la bande interdite (1,2 eV), n_i est faible : $1,5 \cdot 10^{10}$ contre $2,5 \cdot 10^{13}$ pour le germanium. Comme n_i intervient au carré dans J_s , on doit s'attendre à





des courants inverses 10^5 fois plus faibles. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 9-7 la caractéristique inverse d'une diode silicium récente Fairchild 1 N 458. La similitude avec la diode D_1 est frappante. Notons aussi que la caractéristique directe est de la forme :

$$\exp. eV/kTn \quad \text{avec} \quad n = 1,5$$

Normalement le courant de recombinaison ne peut être mis en évidence dans le germanium : le courant de saturation étant, lui, bien supérieur. La présence de nombreux centres de recombinaison dont les niveaux d'énergie se situent vers le milieu de la bande interdite peut l'augmenter considérablement en facilitant les transitions de bande à bande. On peut s'attendre par le procédé de croissance en solution à la création de nombreux centres : dislocations, impuretés interstitielles ou substitutionnelles, etc... Shockley et Read (10) ont étudié le processus de recombinaison -génération et ont développé la théorie. Nous allons en rappeler les points essentiels, et, nous montrerons qu'elle permet d'interpréter nos résultats.

CHAPITRE 10

RECOMBINAISONS ET GENERATION DES PORTEURS DANS LES JONCTIONS P-N

1. STATISTIQUE DE LA RECOMBINAISON
2. MODELE SIMPLIFIE DE JONCTION P-N
3. CAS GENERAL
4. CONFIRMATION DE LA VALIDITE DE CE MODELE POUR
NOS JONCTIONS EPITAXIALES

1. STATISTIQUE DE LA RECOMBINAISON DU TYPE

SHOCKLEY - READ - HALL

On suppose que les centres de recombinaisons (pièges) définis précédemment sont assez nombreux et correspondent à un niveau unique uniformément distribué situé vers le milieu de la bande interdite. La figure 10-1 représente les quatre processus élémentaires de création et de recombinaison de porteurs par l'intermédiaire des pièges. La flèche indique la direction de la transition d'un électron.

- a : capture d'un électron
- b : émission d'un électron
- c : capture d'un trou
- d : émission d'un trou

Considérons le processus a. Appelons $f(tp)$ la probabilité pour qu'un piège soit occupé par un trou. Si n est le nombre d'électrons dans la bande de conduction, le taux d'électrons tombant dans les pièges est :

$$U_1 = \frac{n \cdot f(tp)}{\tau_{n0}}$$

τ_{n0} étant la durée de vie correspondante.

Considérons le processus b. Le taux d'émission d'électrons est proportionnel à la probabilité :

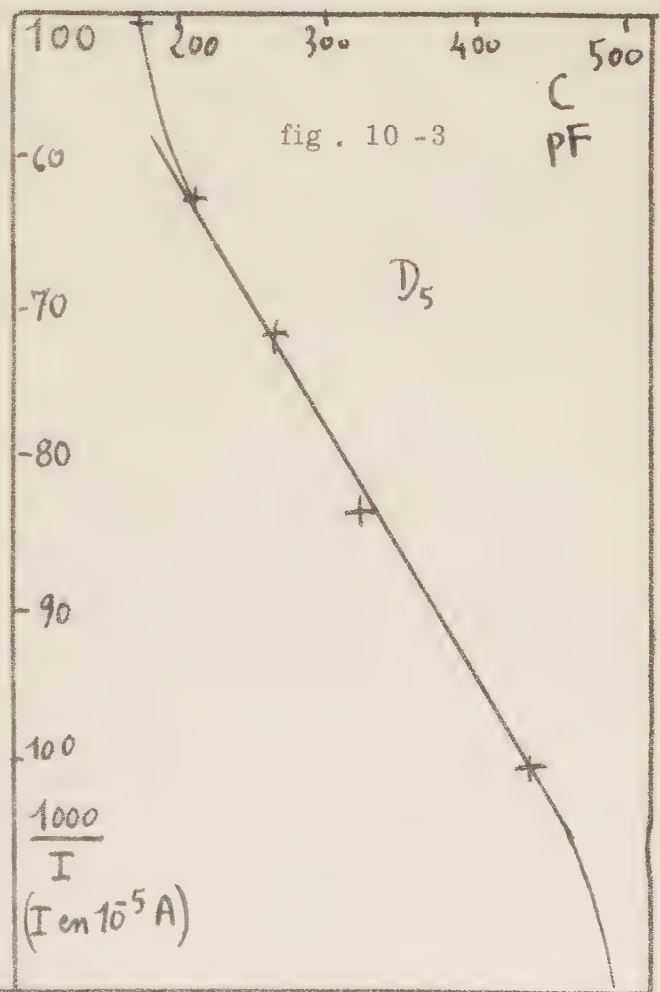
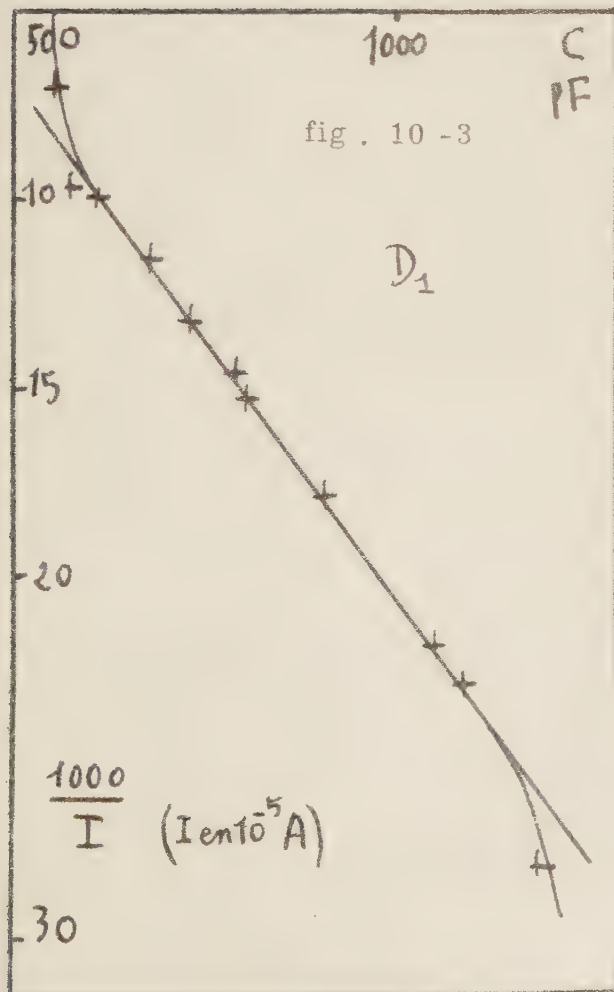
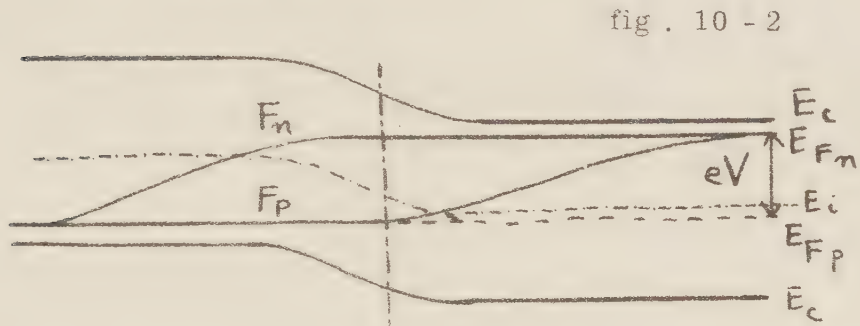
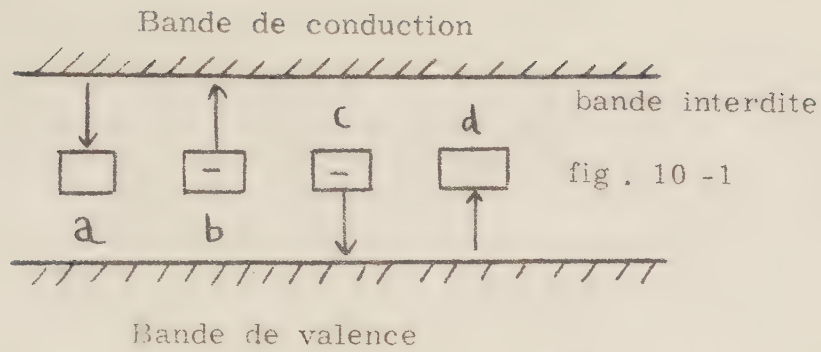
$$f(t) = 1 - f(tp)$$

d'occupation des pièges par un électron :

$$U_2 = A \cdot f(t)$$

Le taux d'émission d'un électron est égal à l'équilibre thermique, au taux de capture :

$$A \cdot f(t) = \frac{n \cdot f(tp)}{\tau_{n0}} \quad \text{d'où} \quad A = \frac{n}{\tau_{n0}} \cdot \frac{1 - f(t)}{f(t)}$$



On peut supposer que si le semi-conducteur n'est pas en équilibre de température, les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence le sont entre eux. Mathématiquement, cela se traduit par le fait que ces électrons et ces trous sont répartis à chaque instant suivant la statistique de Fermi-Dirac, avec des niveaux de Fermi F_n et F_p différents pour les électrons et les trous. Ce sont les quasi-niveaux de Fermi. Si E_i est la position du niveau de Fermi intrinsèque, on a :

$$n = n_i \exp. (F_n - E_i)/kT$$

$$p = n_i \exp. (-F_p + E_i)/kT$$

et :

$$n.p = n_i^2 \exp. (F_n - F_p)/kT$$

La probabilité $f(t)$ de présence d'un électron dans un piège situé au niveau E_t est alors :

$$f(t) = \frac{1}{1 + \exp. (E_t - F_n)/kT}$$

On en tire :

$$A = \frac{n}{\tau_{n0}} \exp. \frac{E_t - F_n}{kT} = \frac{n_1}{\tau_{n0}}$$

avec :

$$n_1 = n \exp. \frac{E_t - F_n}{kT} = n_i \exp. \frac{E_t - E_i}{kT}$$

Lorsque l'on n'est pas en équilibre, le taux de capture des électrons par les pièges est : $U_1 - U_2 = U_{cn}$

$$U_{cn} = \frac{1}{\tau_{n0}} (nf(tp) - n_1 f(t))$$

Pour les trous on a de même façon :

$$U_{cp} = \frac{1}{\tau_{p0}} (pf(t) - p_1 f(tp))$$

En régime permanent, le taux de recombinaison s'obtient en écrivant que le taux de capture d'un électron doit égaler celui d'un trou.

$$U_{cn} = U_{cp} = U$$

On obtient en éliminant $f(tp)$ et $f(t)$:

$$U = \frac{n.p - n_i^2}{(p + p_1)\tau_{n0} + (n + n_1)\tau_{p0}} \quad (10-1)$$

2. APPLICATION A UNE JONCTION P-N SIMPLE.

A. Tension inverse.

Considérons une jonction symétrique dans laquelle $n_p = p_n$, prenons $\tau_n = \tau_p = \tau$ calculable d'après l'expression générale de U. Soit $L = (D\tau)^{1/2}$ avec $D = D_n = D_p$.
La densité du courant de saturation lié à la diffusion donnée par la formule classique est :

$$J_d = -\frac{2e}{\tau} n_p L$$

A ce courant il faut ajouter le courant dû à la recombinaison et à la génération des porteurs dans la barrière de potentiel. Dans la barrière n et p sont très faibles puisque les électrons et les trous sont rapidement balayés par le champ électrique intense :

$$n \ll n_i \quad p \ll n_i$$

en sorte que U est sensiblement le même dans toute la zone de charge d'espace et peut être mis sous la forme :

$$(10-2) \quad U = \frac{-n_i}{2\tau}$$

$$\text{Il y correspond le courant } J_{rg} = \begin{cases} + w_2 \\ - w_1 \end{cases} eUdx$$

La zone de transition s'étendant de $x = -w_1$ à $x = w_2$ de part et d'autre de la jonction.

Avec U constant,

$$J_{rg} = -eUW = -e \cdot W \cdot \frac{n_i}{2}$$

(avec $W = w_1 + w_2$)

Comparons avec J_d

$$(10-3) \quad J_{rg}/J_d = n_i/4m_p \cdot W/L = n_n/n_i \cdot W/4L$$

L'équation 9-3 montre que le courant J_{rg} est supérieur à J_d lorsque L est faible, donc lorsque la durée de vie est courte, c'est-à-dire lorsque le taux de recombinaison est élevé (centres

actifs). Il faut aussi n_n grand, donc un semi-conducteur très dopé. Le silicium, qui a n_i plus faible que le germanium (rapport 1 000), est donc à priori plus sensible aux influences des pièges que le germanium. Il faut un cas spécial pour mettre en évidence le phénomène dans le germanium : faible durée de vie, forte contamination, pièges actifs. C'est le cas de nos dépôts. Nous confirmons ce que nous avons prévu de façon intuitive au chapitre précédent.

B. Polarisation directe.

F_n et F_p étant les quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et pour les trous, lorsque la diode est polarisée dans le sens direct par une tension V les niveaux de Fermi dans la zone N et dans la zone P se trouvent décalés de eV . Au milieu de la jonction on a aussi :

$$eV = F_n - F_p$$

comme le montre la figure 10-2.

De plus au milieu de la jonction et comme elle est symétrique :

$$n \times p = n_i^2 \exp. eV/kT$$

$$n = p = n_i \exp. eV/2kT$$

Portons dans 9-1 ; on trouve : $U_0 = n_i/2L \exp. eV/2kT$
si $V \gg kT/e$

U n'est pas comme dans le cas précédent constant dans la jonction. Il diminue exponentiellement quand on s'éloigne du centre, la longueur caractéristique étant kT/eE , E étant le champ électrique dans la jonction :

$$E = \frac{V + V_D}{W}$$

D'où :

$$J_{rg} = -e \int_{-w/2}^{+w/2} U dx = \frac{-2kT}{eE} \frac{n_i}{2L} \exp. eV/2kT$$

Ainsi se trouve expliqué le coefficient 2 dans l'exponentielle, que nous avons mis en évidence dans nos caractéristiques directes.

Comparons le courant de recombinaison-génération J_{rg} , et le courant classique (on suppose $V > kT/e$) :

$$\frac{J_{rg}}{J_D} = \frac{n_i W \exp. eV/2kT}{n_p 2L (V_D - V)e/kT}$$

Avec les mêmes données que pour le courant inverse on voit que J_{rg} prédomine si $V < 10 kT/e$.

3. CALCUL THEORIQUE DES CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION. CAS GENERAL.

Il est nécessaire de partir de l'expression exacte du taux de recombinaison donnée par 10-1. La substitution dans cette formule des relations suivantes:

$$p_1 = n_i \exp. (E_i - E_t)/kT$$

$$n_1 = n_i \exp. (E_t - E_i)/kT$$

$$p = n_i \exp. (-F_p + E_i)/kT$$

$$n = n_i \exp. (F_n - E_i)/kT$$

donne pour le taux de recombinaison :

(10-3)

$$U = \frac{n_i}{\sqrt{q p n}} \frac{\text{sh}(F_n - F_p)/2kT}{\cosh\left\{\frac{2E_i - (F_p + F_n)}{2kT} + \frac{1}{2}\text{Log} \frac{\zeta_p}{\zeta_n}\right\} + \cosh\left\{\frac{E_t - E_i}{kT} + \text{Log}\sqrt{\frac{\zeta_p}{\zeta_n}}\right\} \exp.\frac{F_n - F_p}{2kT}}$$

Le courant est donné pour le problème à une dimension par la relation :

$$J_{rg} = -e \int U dx$$

Le calcul exact est très difficile. Il peut être simplifié dans le cas limite d'une tension inverse suffisamment élevée.

Le premier terme du dénominateur de 10-3 est faible devant le second car :

$$F_n - F_p \gg kT/e$$

(fig. 10-2) dans la zone de charge d'espace. Alors :

$$\text{sh}(F_n - F_p)/2kT \neq \exp.(F_n - F_p)/2kT$$

Les termes contenant F_n et F_p s'éliminent. Or ce sont les seuls termes

dépendant de la distance, puisque les quasi-niveaux de Fermi varient avec la distance (fig. 9-2). Le taux de recombinaison est donc à peu près constant dans toute la région de transition. On obtient :

$$U = \frac{n_i}{(\tau_p \tau_n)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{\cosh \left(\frac{E_t - E_i}{kT} + \frac{1}{2} \text{Log.} \frac{\tau_p}{\tau_n} \right)} \quad (10-4)$$

$$\text{et } J_{rg} = -eUW$$

$$(10-5)$$

Il est intéressant de noter que le produit de la capacité par le courant est constant aux fortes tensions inverses, et, ne dépend pas de la forme et de la distribution du potentiel dans la jonction.

$$C.J = K \epsilon_0 eU$$

(K constante diélectrique relative et ϵ_0 permittivité du vide)

4. CONFIRMATIONS DE CE MODELE POUR NOS JONCTIONS.

A. Capacité

La relation : $C.I = \text{constante}$, n'est vérifiée sur nos diodes que sur un faible intervalle de tension, donc de courant. En effet, nous sommes limités très vite par le courant d'avalanche. (Comme nous l'avons indiqué, les tensions d'avalanche sont très inférieures aux valeurs prévues et se situent dans la gamme des dizaines de volts).

La figure 10-3 représente la capacité en fonction de l'inverse du courant pour les diodes D_1 et D_5 . On voit la vérification, les droites s'incurvent pour les forts courants (avalanche) et, aussi, pour les faibles, car, alors, les approximations du calcul simplifié ne sont plus valables.

B. Calcul de l'énergie d'activation des pièges.

L'expression du courant inverse dans le cas général est donnée par 10-4 et 10-5. On a :

$$J_{rg} = \frac{-n_i}{(\tau_p \tau_n)^{1/2}} \frac{eW}{\cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT} + 1/2 \operatorname{Log} \frac{\tau_p}{\tau_n}\right)}$$

On peut donc déterminer E_t .

Etudions la variation, à tension constante, de J_{rg} avec la température. Les seules variations importantes sont dues à n_i et au $\cosh$.

$$\text{On a } n_i = A T^{3/2} \exp(-(E_c - E_v)/2kT)$$

$E_c - E_v$ étant la largeur de la bande interdite, et A une constante. D'où :

$$J_{rg}(T) = \frac{B (kT)^{3/2} \exp. -(E_c - E_v) / 2kT}{\cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT} + 1/2 \operatorname{Log} \frac{\tau_p}{\tau_n}\right)}$$

B étant une constante,

$$\begin{aligned} \operatorname{Log} \frac{J_{rg}}{(kT)^{3/2}} &= \operatorname{Log} \frac{\exp. \left(\frac{-(E_c - E_v)}{2kT}\right)}{\cosh(\dots\dots)} \\ &= \frac{-(E_c - E_v)}{2kT} - \operatorname{Log} \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{kT} + 1/2 \operatorname{Log} \frac{\tau_p}{\tau_n}\right) \end{aligned}$$

Si l'on porte $\operatorname{Log} J_{rg}/kT^{3/2}$ en fonction de $1/T$, la pente est :

$$E_A = \frac{d(\operatorname{Log} \frac{J_{rg}}{(kT)^{3/2}})}{d(1/kT)} = -\frac{E_c - E_v}{2} - (E_t - E_i) \operatorname{th}\left(\frac{E_t - E_i}{kT} + 1/2 \operatorname{Log} \frac{\tau_p}{\tau_n}\right)$$

Si l'argument de la tangente hyperbolique est supérieur à 2, on a sensiblement :

$$E_A = -\frac{1}{2} (E_c - E_v) \pm (E_t - E_i)$$

(Plus ou moins à cause du signe de la tangente qui est indéterminé)

Soit :

$$\pm (E_t - E_i) = E_A + \frac{1}{2} (E_c - E_v)$$

Dans l'étude des caractéristiques inverses en fonction de la température on avait, pour D_1 par exemple, obtenu trois zones bien marquées. La première correspondait au courant inverse

normal et nous a permis de déterminer $E_C - E_V$. Nous avons montré qu'il était probable que la seconde soit due à un courant de recombinaison. En reportant les points correspondant à cette zone sur le graphique

$$\text{Log. } I/T^{3/2} = f(1/T)$$

on obtient une droite, conformément à ce que le calcul précédent laisse prévoir. La pente E_A est de 0,298 eV, d'où, puisque $E_C - E_V = 0,36$ eV

$$E_t - E_i = \pm 0,062 \text{ eV}$$

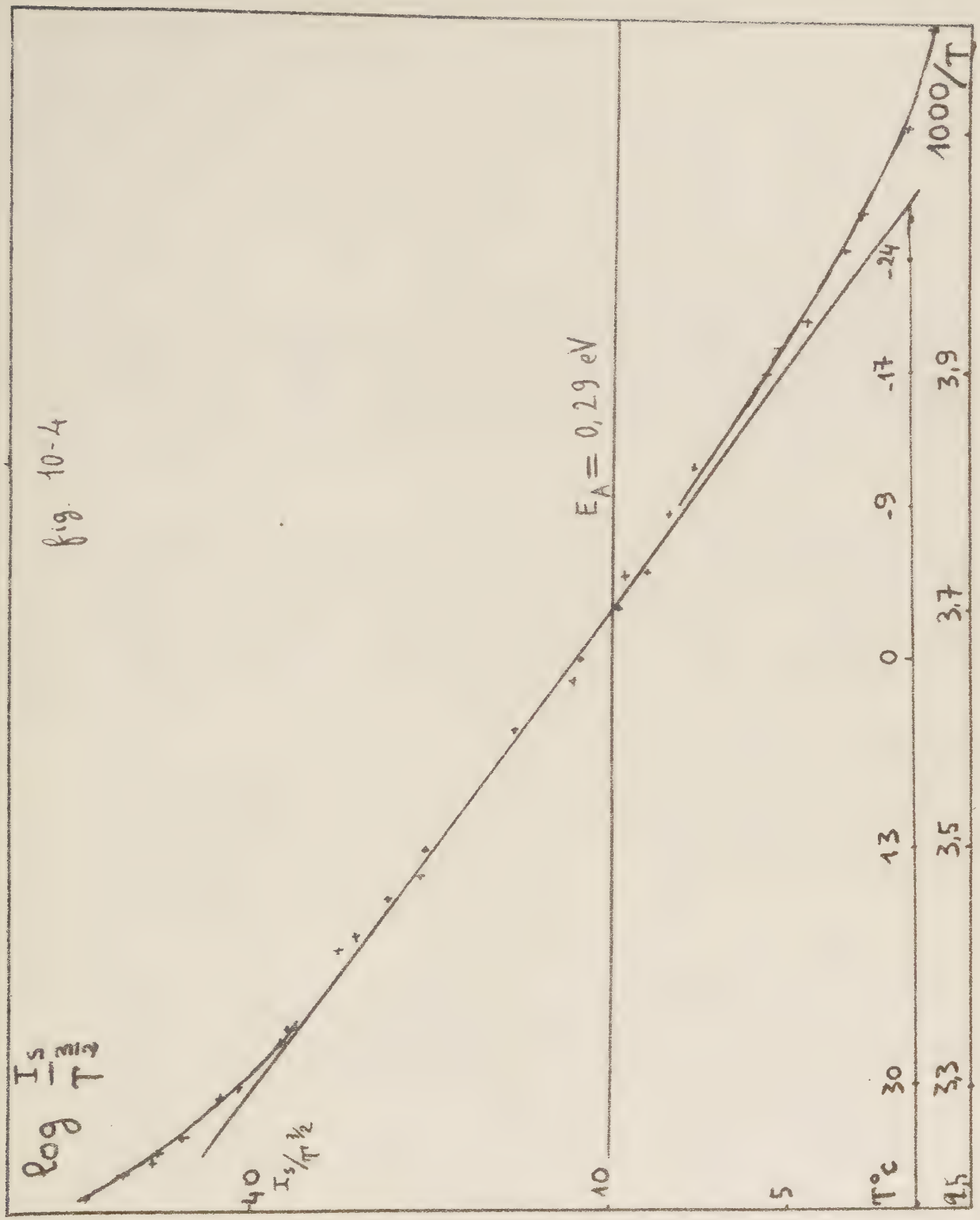
L'existence des pièges de Shockley-Read-Hall dans nos jonctions semble donc bien confirmée, leur niveau étant voisin du milieu de la bande interdite ainsi que les auteurs de la théorie le supposaient. Dans le cas des diodes au silicium obtenues par diffusion, Sah Noyce et Shockley ont trouvé par une méthode analogue :

$$E_t - E_i = 0,077 \text{ eV}$$

CONCLUSION

Le modèle de recombinaison dans la barrière permet d'expliquer les anomalies observées dans les caractéristiques inverses et directes des jonctions P-N obtenues. Le niveau d'énergie des pièges se trouve placé, conformément à la théorie, près du milieu de la bande interdite. Il est intéressant de noter que le phénomène de recombinaison n'est pas normalement apparent dans le germanium et de ce fait y a été très peu étudié. Notre étude montre que les phénomènes ne sont pas sensiblement différents de ceux qui sont bien connus pour le Silicium.

Fig. 10-4



CONCLUSION

Le phénomène de croissance épitaxiale présente en lui-même un grand intérêt théorique en élargissant la théorie des interfaces et de la croissance des cristaux. Son intérêt pratique est devenu considérable depuis que les techniques épitaxiales permettent de créer des dispositifs à semi-conducteurs plus fiables et aux caractéristiques de plus en plus poussées. Ces deux aspects ont déterminé les deux parties de ce travail.

Après avoir rappelé les diverses explications que l'on donne actuellement du phénomène d'épitaxie, nous présentons le procédé de croissance à partir d'une solution. Nous nous sommes limité au cas du germanium. Le plomb s'est révélé le solvant le plus intéressant. C'est lui qui donne les meilleurs dépôts du point de vue structural et, étant une impureté peu active électriquement, il permet, par des dopages appropriés, d'obtenir les résistivités voulues.

Nous avons réussi l'épitaxie du germanium (111) sur l'arséniure de gallium (111), caractérisée par une très faible différence des paramètres. Les écarts étant plus importants, nous n'avons pas réussi celle du germanium sur silicium. Les dépôts obtenus, vérifiés aux rayons X, sont monocristallins et leur orientation est bonne. Il y a cependant des imperfections mises en évidence par l'élargissement des raies obtenues par la méthode de LAMBOT-VASSAMILLET.

Ces imperfections abaissent la durée de vie des porteurs minoritaires du dépôt. Les caractéristiques courant-tension des diodes épitaxiales obtenues sont anormales en ce sens qu'elles ne s'expliquent pas complètement par la loi classique de diffusion. Nous avons pu montrer que ces anomalies sont dues précisément aux imperfections, conformément à la théorie établie par SAH, NOYCE et SHOCKLEY. Ces phénomènes, courants dans le silicium, ont été peu étudiés dans le germanium. Nous avons trouvé qu'ils n'y sont pas sensiblement différents.

En conclusion, la méthode de croissance à partir d'une solution peut être intéressante à cause de sa simplicité et de sa rapidité. Elle fournit des dépôts de qualité moyenne pouvant convenir pour certains dispositifs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. ROYER : Bul. Soc. Franç. Min., 1928, 51, 7.
- (2) W.C. BURGERS : Proc. K. Wed. Akad., 1947, 50, 452.
- (3) J.H. VAN DER MERWE : Proc. Phys. Soc. 1950, 63, 616.
- (4) G. BLET. Le vide, 1963, 105, 293.
- (5) J.C. MONIER & R. WEIL C.R. Acad. Sc. PARIS 1953, 237, 399.
- (6) J.C. MARINACE : IBM journal of research and development 1960,
Vol. 4 n°3, 248.
- (7) E.A. LEDERER : Proceedings of M.I.T. Physical Electronics
Conference, march 29-31, 1961.
- (8) H. LAMBOT, L. VASSAMILLET & J. DEJACE : Acta. Met. 1953
1, 711.
- (9) R.C. NEWMAN & J. WAKEFIELD : J. Electrochemic. Soc.
Vol. 110, n°10, 1068-1071, Oct. 1963.
- (10) W. SCHOCKLEY & READ. Phys. Rev. 87, 5, 1952, 835.
- (11) PFANN & VOGEL : Acta Met. 5, 377, 1957.
- (12) G. MESNARD ET A. DOLCE : J. Phys. Rad. 21, 1960, 35-36 S.
- (13) SAH, NOYCE & W. SCHOCKLEY : Proc. I.R.E., 45, sept. 1957, 1228.
- (14) M. BAZIN : Colloque international sur les dispositifs à semi-cond.
1, 1961, 47.
- (15) G. DUMAS : IDEM. 1, 1961, 59.

Pour ce qui se rattache à la technologie des semi-conducteurs, nous avons consulté les trois tomes du "Transistor Technology" édité par D. Van Nostrand Company, Inc.

ANNEXE A

CONSTANTES RELATIVES AU GERMANIUM

- a : 5,65 Å
 F : température de fusion : 940°C
 $E_c - E_v$: Largeur de la bande interdite : 0,72 eV
 μ_n : mobilité des électrons : 2 900 cm²/V/s à 300°K
 μ_p : mobilité des trous : 1 900 cm²/V/s à 300°K
 D_n : constante de diffusion des électrons : 90 cm²/s
 D_p : constante de diffusion des trous : 45 cm²/s
 n_i : densité électronique dans la bande de conduction pour du germanium intrinsèque : à 300°K $n_i = 2,5 \cdot 10^{13}$ PAR CM³
 ρ_i : résistivité intrinsèque : 50 ohms-cm à 300°K

ANNEXE B

NOTATIONS

Certaines lettres peuvent correspondre à plusieurs notations. Lorsque c'est le cas, la notation différente est indiquée dans le texte.

- $-e$: charge de l'électron = $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C.
 k : constante de BOLTZMAN (= 1,38 J/°K)
 E_c : bas de la bande de conduction
 E_v : haut de la bande de valence
 N : nombre d'atomes d'impuretés donatrices simples
 P : nombre d'atomes d'impuretés acceptrices simples

- n_n : densité effective d'électrons dans la bande de conduction pour un semi-conducteur de type N
 p_n : densité effective des trous dans la bande de valence pour un semi-conducteur de type P.
 p_p : densité effective des trous dans la bande de valence. type P.
 n_p : densité effective des électrons dans la bande de conduction. type P.
 τ_n, τ_p : durée de vie des électrons et des trous
 Ψ : potentiel électrostatique
 L : longueur de diffusion = $\sqrt{D\tau}$

